

PHOENIX ELECTRODE COMPANY
ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ ЭЛЕКТРОД ДЛЯ
ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА
РУКОВОДСТВО ПОЛЬЗОВАТЕЛЯ

ОБЩИЕ ИНСТРУКЦИИ

Введение

Газочувствительный электрод для измерения концентрации диоксида углерода производства компании рНоenix используется для быстрых, простых, точных и экономичных измерений концентраций диоксида углерода, карбоната и гидрокарбоната в водных растворах. Благодаря специальному колпачку электрод можно использовать для измерения в проточных средах.

Необходимое оборудование

1. рН-метр-милливольтметр или иономер, с питанием от электросети или портативный.
2. Полулогарифмическая бумага с 4 циклами для построения калибровочных кривых при использовании прибора в режиме милливольтметра.
3. Магнитная мешалка.
4. Газочувствительный электрод для измерения концентрации диоксида углерода производства компании рНоenix №C021501.

Необходимые растворы

1. Деионизированная или дистиллированная вода для приготовления раствора.
2. Эталонный раствор диоксида углерода производства компании рНоenix, 0,1 М NaHCO_3 , №C02AS01. Чтобы приготовить этот раствор в условиях собственной лаборатории, в мерную колбу вместимостью 1 л налейте дистиллированную воду до половины и добавьте 8,40 грамма NaHCO_3 ЧДА. Аккуратно взболтайте колбу, чтобы растворить сухое вещество. Налейте в колбу дистиллированную воду до отметки, закройте колпачком и переверните несколько раз, чтобы размешать раствор.
3. Эталонный раствор диоксида углерода производства компании рНоenix, раствор NaHCO_3 с концентрацией 1000 ppm CO_2 №C02AS02. Чтобы приготовить этот раствор в условиях собственной лаборатории, в мерную колбу вместимостью 1 л налейте дистиллированную воду до половины и добавьте 1,91 грамма NaHCO_3 ЧДА. Аккуратно взболтайте колбу, чтобы растворить сухое вещество. Налейте в колбу дистиллированную воду до отметки,

закройте колпачком и переверните несколько раз, чтобы размешать раствор.

4. Эталонный раствор диоксида углерода производства компании рHoenix, раствор NaHCO_3 с концентрацией 100 ppm CaCO_3 №C02AS03. Чтобы приготовить этот раствор в условиях собственной лаборатории, в мерную колбу вместимостью 1 л налейте до половины дистиллированную воду и добавьте 0,084 грамма NaHCO_3 ЧДА. Аккуратно взболтайте колбу, чтобы растворить сухое вещество. Налейте в колбу дистиллированную воду до отметки, закройте колпачком и переверните несколько раз, чтобы размешать раствор.
5. Буферный раствор диоксида углерода производства компании рHoenix №C02IS01. Чтобы приготовить этот раствор в условиях собственной лаборатории, в мерную колбу вместимостью 1 л налейте дистиллированную воду до половины и добавьте 294 грамма $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (натрий лимоннокислый двухводный). Аккуратно взболтайте колбу, чтобы растворить сухое вещество. Налейте в колбу дистиллированную воду до отметки. Перемешайте раствор и с помощью концентрированной соляной кислоты HCl отрегулируйте pH-уровень раствора до значения 4,5. Этот буферный раствор используется для приведения pH-уровня раствора к рабочему диапазону электрода. Добавляйте 10 мл буферного раствора диоксида углерода на каждые 100 мл пробы и эталонного раствора.
6. Раствор хлорида натрия производства компании рHoenix, 0,1 М NaCl , №NA0AS01. Этот раствор используется для хранения электрода. Чтобы приготовить этот раствор в условиях собственной лаборатории, в мерную колбу вместимостью 1 л налейте дистиллированную воду до половины и добавьте 5,8 грамма хлорида натрия ЧДА. Взболтайте колбу, чтобы растворить сухое вещество. Налейте в колбу дистиллированную воду до отметки, закройте колпачком и переверните несколько раз, чтобы размешать раствор.
7. Заполняющий раствор электрода для измерения концентрации диоксида углерода производства компании рHoenix №C02IF01.

ОБЩАЯ ПОДГОТОВКА

Подготовка электрода

Электрод поставляется сухим. Перед использованием открутите большой колпачок (см. Рисунок 5) и удалите внутренний стеклянный электрод из внешнего корпуса. Налейте во внешний корпус 2-3 мл внутренний заполняющий раствор. Поместите внутренний стеклянный электрод во внешний корпус и туго закрутите большой колпачок. Поместите собранный электрод в электродный держатель под углом 20° от вертикали, чтобы избежать скопление пузырьков воздуха на нижней части электрода.

Проверка мембраны

Отверстие любого размера или даже небольшое повреждение мембраны приведет к неисправной работе электрода. Рекомендуется проверять мембрану при сборке каждого нового электрода.

1. Подключите новый собранный электрод к рН-метр-милливольтметру.
2. Опустите наконечник электрода в дистиллированную воду.
3. Запишите показания после перемешивания дистиллированной воды в течении приблизительно 15 минут.
4. В дистиллированную воду добавьте буферный раствор (см. раздел «Необходимые растворы»). Сильное изменение показаний в положительном направлении сигнализирует о повреждении мембраны.

Замена мембраны

Открутите малый колпачок от внешнего корпуса и удалите старый мембранный элемент из малого колпачка. Вставьте новый мембранный элемент и заново соберите электрод. (См. Рисунок 4).

Подключение электрода к измерительному прибору

Подключите электрод к измерительному прибору в соответствии с инструкциями производителя прибора. Внешние электроды сравнения не требуются. Чтобы предотвратить скапливание воздуха, устанавливайте электрод под углом 20° к вертикали.

Проверка крутизны электродной функции (с помощью рН-метр-милливольтметра)

(выполняйте проверку электродов каждый день)

1. В чистую сухую мензурку объемом 150 мл налейте 90 мл пробы и 10 мл буферного раствора диоксида углерода. Поместите мензурку на магнитную мешалку и начните перемешивание на постоянной скорости. Убедитесь, что прибор работает в режиме милливольтметра, и погрузите наконечник электрода в раствор. Удалите пузырьки воздуха, повторно погрузив электрод.
2. С помощью дозатора добавьте в раствор 1 мл эталонного раствора с концентрацией 0,1 М или 1000 ppm. Когда показания установятся, запишите значение потенциала в милливольтмах.
3. С помощью дозатора добавьте в мензурку 10 мл того же эталонного раствора CO_2 . Когда показания установятся, запишите значение потенциала в милливольтмах.

4. Вычислите разность этих двух значений. Электрод функционирует корректно, если разница показаний составляет 56 ± 3 мВ, при условии, что температура раствора $20\text{--}25$ °С. Если разность потенциалов не лежит в этом диапазоне, см. раздел РАЗРЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМ.

Крутизна определяется как разность потенциалов при изменении концентрации в 10 раз.

Проверка крутизны электродной кривой (с помощью иономера)

(выполняйте проверку электродов каждый **день**)

1. Приготовьте эталонные растворы диоксида электрода с концентрацией, отличающейся в десять раз. Используйте эталонный раствор диоксида углерода с концентрацией 0,1 М или 1000 ppm. Для приготовления используйте метод последовательного разбавления.
2. В мензурку объемом 150 мл добавьте 100 мл эталонного раствора с меньшим значением концентрации и 1 мл ISA. Поместите мензурку на магнитную мешалку и начните перемешивание на постоянной скорости. Погрузите наконечник электрода в раствор. Убедитесь, что прибор работает в режиме измерения концентрации.
3. Отрегулируйте прибор по концентрации эталонного раствора и сохраните значение в памяти прибора в соответствии с инструкциями производителя.
4. Ополосните электрод дистиллированной водой и промокните насухо.
5. В мензурку объемом 150 мл налейте 100 мл эталонного раствора с большей концентрацией и 2 мл раствора ISA. Поместите мензурку на магнитную мешалку и начните перемешивание на постоянной скорости. Погрузите наконечник электрода в раствор.
6. Отрегулируйте прибор по концентрации эталонного раствора и сохраните значение в памяти прибора.
7. Считайте с прибора значение крутизны электродной функции в соответствии с инструкциями производителя. При правильной работе электрода значение крутизны составляет 90–100% от теоретического значения. Если значение крутизны не лежит в этом диапазоне, см. раздел РАЗРЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМ.

ИЗМЕРЕНИЕ

Указания по измерению

Необходимо выполнить измерения сразу после того, как пробы собраны. Если нет возможности выполнить измерения незамедлительно, пробы необходимо хранить в соответствии с указаниями, представленными в разделе **Хранение проб**.

Отношение площади поверхности к объему мензурки должно быть минимальным. Между измерениями мензурки с пробами или эталонными растворами должны быть закрыты.

Буферный раствор диоксида углерода необходимо добавлять непосредственно перед измерением.

Для точного измерения все пробы и эталонные растворы должны быть одной температуры. Разница температуры в 1 °C приведет к ошибке приблизительно в 2%. Все пробы должны быть водными.

Между измерениями всегда ополаскивайте электрод дистиллированной водой и промокайте насухо. Используйте чистые салфетки, чтобы предотвратить загрязнение.

Для точного измерения необходимо постоянное, но не резкое перемешивание. Магнитные мешалки могут вырабатывать значительное количество тепла, способное изменить температуру раствора. Чтобы нейтрализовать этот эффект, поместите кусок изоляционного материала, например металлической ткани или стирофома, между мешалкой и мензуркой.

Всегда проверяйте, чтобы после погружения в эталонный раствор или пробу на мембране не скапливались пузырьки воздуха.

Хранение проб

По возможности проводите измерения сразу после того, как пробы были приготовлены или собраны. Но необходимо дождаться выравнивания температуры пробы и электрода. При температуре 25 °C в открытой мензурке объемом 150 мл диоксид углерода диффундирует из кислого раствора со скоростью около 3% в минуту при перемешивании и со скоростью 0,5% в минуту без перемешивания. С возрастанием температуры потеря CO₂ увеличивается.

Если невозможно выполнить измерения проб незамедлительно, добавьте 10 М NaOH, чтобы сделать их слабощелочными (pH 8–9), и храните их в плотно закрытых сосудах, чтобы предотвратить попадание CO₂ из воздуха. Объем раствора 10 М NaOH, необходимого, чтобы отрегулировать pH до щелочного уровня, зависит от буферной емкости и первоначального pH-уровня пробы. Собирайте пробы, содержащие менее 100 ppm CO₂, в стеклянные сосуды с пробкой. Полностью заполняйте и плотно закрывайте сосуды, чтобы избежать испарения CO₂. Не добавляйте NaOH, так как карбонат всегда присутствует в щелочи в качестве примеси. Если проба содержит более 100 ppm CO₂, является слабокислой, и в нее не был добавлен буферный раствор, достаточно добавить 1 мл раствора 10 М NaOH на 100 мл пробы. Перед измерением окисляйте сохраненные пробы с помощью буферного раствора диоксида углерода.

Требования к пробам

Перед измерением к эталонным растворам и пробам необходимо добавлять буферный раствор диоксида углерода. При добавлении буферного раствора pH-уровень всех эталонных растворов и проб должен быть от 4,8 до 5,2. В этом диапазоне все формы гидрокарбонатов и карбонатов преобразуются в диоксид углерода, и помехи минимальны. Высокощелочные, высококислые или буферные растворы необходимо отрегулировать до pH-уровня в диапазоне 4,8–5,2 до добавления буферного раствора диоксида углерода, т. к. буферная емкость кислого буферного раствора ограничена.

С помощью добавления буферного раствора общий уровень растворенных элементов устанавливается равным 0,4 М. Необходимо разбавить пробу до начала измерения, если общий уровень разбавленных элементов после добавления буферного раствора диоксида углерода превышает 1 М. Для дальнейших объяснений обратитесь к разделу **Влияние растворенных элементов**.

Единицы измерения

Измерения концентрации диоксида углерода могут быть представлены в таких единицах измерения как моль/литр, ppm диоксида углерода, ppm карбоната кальция или в любых других удобных единицах измерения концентрации. В Таблице 1 перечислены единицы измерения концентрации.

ТАБЛИЦА 1: Коэффициенты пересчета для единиц измерения концентрации

<u>моль/л</u>	<u>ppm CO₂</u>	<u>ppm CaO₃</u>
10 ⁻²	440,0	1000,0
10 ⁻³	44,0	100,0
10 ⁻⁴	4,4	10,0

ПОРЯДОК ДЕЙСТВИЙ ПРИ ИЗМЕРЕНИИ

Прямое измерение

Прямое измерение – это простая процедура для измерения большого количества проб. Для каждой пробы достаточно снять по одному показанию. Необходимо отрегулировать ионную силу проб и эталонных растворов с помощью добавления ISA во все растворы диоксида углерода. Температура пробы и эталонного раствора должна быть одинаковой.

Прямое измерение концентрации диоксида углерода (с помощью pH-метр-милливольтметра)

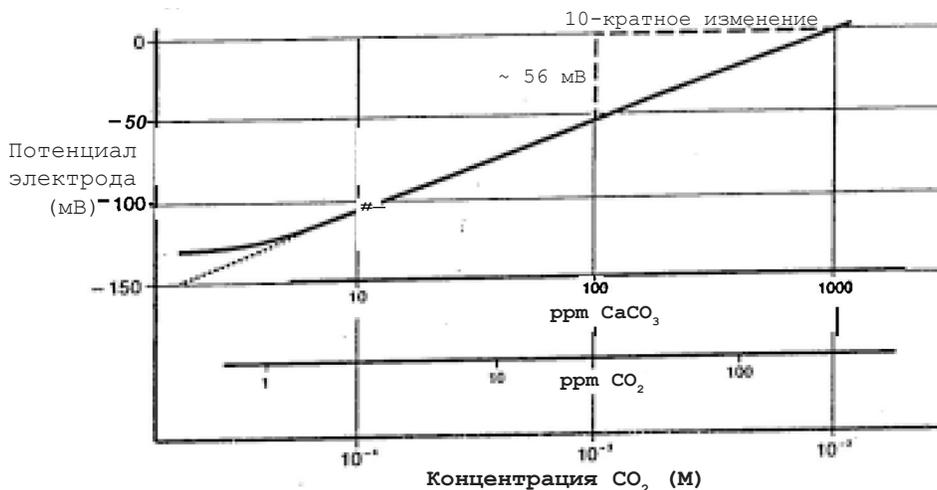
1. С помощью последовательного разбавления из готового эталонного раствора с концентрацией 0,1 М или 1000 ppm приготовьте три эталонных раствора.

Итоговые концентрации должны быть 10^{-2} М, 10^{-3} М и 10^{-4} М или 1000 ppm, 100 ppm и 10 ppm.

2. Налейте 100 мл эталонного раствора с концентрацией 10^{-4} М (10 ppm) в мензурку объемом 150 мл, поместите ее на магнитную мешалку, добавьте 10 мл буферного раствора диоксида углерода и начните перемешивание на постоянной скорости. Убедитесь, что прибор работает в режиме милливольтметра, и погрузите наконечник электрода в раствор. Когда показания установятся, запишите значение потенциала в милливольттах.
3. Налейте 100 мл эталонного раствора с концентрацией 10^{-3} М (100 ppm) в мензурку объемом 150 мл, поместите ее на магнитную мешалку, добавьте 10 мл буферного раствора диоксида углерода и начните перемешивание на постоянной скорости. Ополоснув электрод дистиллированной водой, промокните насухо и погрузите наконечник в раствор. Когда показания установятся, запишите значение потенциала в милливольттах.
4. Налейте 100 мл эталонного раствора с концентрацией 10^{-2} М (1000 ppm) в мензурку объемом 150 мл, поместите ее на магнитную мешалку, добавьте 10 мл буферного раствора диоксида углерода и начните перемешивание на постоянной скорости. Ополоснув электрод дистиллированной водой, промокните насухо и погрузите наконечник в раствор. Когда показания установятся, запишите значение потенциала в милливольттах.
5. Используя полулогарифмическую бумагу, постройте график зависимости показаний милливольтметра (по линейной оси) от концентрации (по логарифмической оси). На Рисунке 1 представлена типичная калибровочная кривая.

Рисунок 1

Типичная калибровочная кривая электрода для измерения концентрации диоксида углерода



Калибровочная кривая строится на полулогарифмической кривой при использовании рН-метр-милливольтметра в режиме милливольтметра. Строится график зависимости измеренного потенциала электрода в мВ (по линейной оси) от концентрации эталонного раствора (по логарифмической оси). Для построения линейного участка калибровочной кривой требуются только три эталонных раствора. Для построения нелинейного участка кривой необходимо выполнить дополнительные измерения. Данная процедура прямого измерения позволяет построить линейную часть кривой.

6. В чистую сухую мензурку объемом 150 мл налейте 100 мл пробы и 10 мл раствора ISA. Поместите мензурку на магнитную мешалку и начните перемешивание. Ополоснув электрод дистиллированной водой, промокните насухо и погрузите наконечник в раствор. Когда показания установятся, запишите значение потенциала в милливольттах. Используя калибровочную кривую, определите концентрацию пробы.
7. Необходимо проверять калибровочную кривую каждые 1-2 часа. При неизменной температуре окружающей среды поместите наконечник электрода в эталонный раствор со средним значением концентрации. Когда показания установятся, сравните их с первоначальными записями, полученными на шаге 3. Если результаты отличаются больше, чем на 0,5 мВ, или в случае изменения температуры окружающей среды необходимо повторить описанные ранее шаги 2-5. Новую калибровочную кривую необходимо строить каждый день.

Прямое измерение концентрации диоксида углерода (с помощью иономера)

1. Последовательно разбавляя эталонный раствор с концентрацией 0,1 М или 1000 ppm, приготовьте два эталонных раствора с концентрацией, близкой к предполагаемой концентрации пробы. Добавляйте 10 мл буферного раствора диоксида углерода на каждые 100 мл эталонного раствора. Выполняйте калибровку с учетом того, что добавляемый буферный раствор не оказывает влияния на концентрацию эталонного раствора.
2. Поместите менее разбавленный раствор на магнитную мешалку и начните перемешивание на постоянной скорости. Убедитесь, что прибор работает в режиме измерения концентрации.
3. Погрузите наконечник электрода в раствор.
4. Когда показания установятся, отрегулируйте прибор по концентрации эталонного раствора CO₂ и сохраните значение в памяти прибора в соответствии с инструкциями производителя.
5. Ополосните электрод дистиллированной водой и промокните насухо.

6. Поместите раствор с самым высоким значением концентрации на магнитную мешалку и начните перемешивание на постоянной скорости.
7. Погрузите наконечник электрода в раствор.
8. Когда показания установятся, отрегулируйте прибор по концентрации эталонного раствора диоксида углерода и сохраните значение в памяти прибора в соответствии с инструкциями производителя.
9. Ополоснув электрод и промокнув его насухо, поместите наконечник электрода в 100 мл пробы с добавленными 10 мл буферного раствора диоксида углерода. Когда показания установятся, считайте значение концентрации непосредственно с прибора.
10. Необходимо проверять калибровочную кривую каждые 2 часа. При неизменной температуре окружающей среды поместите наконечник электрода в первый эталонный раствор диоксида электрода. Когда показания установятся, сравните их с исходными показаниями, полученными ранее на шаге 4. Если результаты отличаются больше, чем на 0,5 мВ или в случае изменения температуры окружающей среды необходимо повторить описанные ранее шаги 2–8. Необходимо проводить повторную калибровку измерительного прибора каждый день.

ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОДОВ

Воспроизводимость

Если калибровка проводится каждый час, значение воспроизводимости для измерений с помощью электрода составляет +2%. Такие факторы, как колебания температур, дрейф и нестабильность показаний ограничивают воспроизводимость. Воспроизводимость не зависит от концентрации, значение которой находится в рамках рабочего диапазона электрода.

Ионы, создающие помехи

Определенные летучие слабые кислоты могут создавать помехи для измерений с помощью электрода. В Таблице 2 перечислены концентрации этих ионов, создающих помехи и являющихся причиной 10% ошибки в растворах с концентрацией 10^{-3} М CO_2 (100 ppm CaCO_3 или 44 ppm CO_2) с pH-уровнем 4 и 5.

ТАБЛИЦА 2: Уровни ионов, создающих помехи – 10% ошибка при концентрации 10^{-3} М СО

<u>Ионы, создающие помехи</u>	<u>pH 4</u>	
HCOOH (муравьиная кислота)	$7,5 \times 10^{-3}$ М (345 ppm)	$2,0 \times 10^{-2}$ М (1840 ppm)
CH ₃ COOH (уксусная кислота)	$3,6 \times 10^{-3}$ М (216 ppm)	$6,2 \times 10^{-3}$ М (372 ppm)
HSO ₃ ⁻ (SO ₂) (диоксид серы)	$7,5 \times 10^{-4}$ М (48 ppm)	$5,0 \times 10^{-3}$ М (320 ppm)
NO ₂ ⁻ (NO ₂) (двуокись азота)	$5,3 \times 10^{-4}$ М (24 ppm)	$3,5 \times 10^{-3}$ М (160 ppm)

Влияние растворенных элементов

Распространенное вещество, которое потенциально может создавать помехи, – это водяной пар. Концентрация внутреннего заполняющего раствора под мембраной меняется, когда вода в форме пара проникает через электродную мембрану. Эти изменения могут привести к дрейфу показаний электродов. Если общий уровень растворенных элементов – осмотическая сила раствора – приблизительно равна этой же силе внутреннего заполняющего раствора, и температура электрода и пробы одинаковая, то водные пары не создают помехи.

Пробы с низкой осмотической силой автоматически регулируются до нужного уровня с помощью добавления буферного раствора диоксида углерода. Если осмотические силы проб больше, чем 1 М, до начала измерений их необходимо разбавить. Однако в результате разбавления уровень диоксида углерода не должен стать меньше 10^{-4} М. Если вследствие этого разбавить раствор невозможно, измерения пробы можно выполнить, отрегулировав осмотическую силу заполняющего раствора электрода. Общий уровень растворенных элементов в заполняющем растворе электрода может быть отрегулирован с помощью добавления 0,425 грамма азотнокислого натрия (NaNO₃) на 10 мл заполняющего раствора электрода.

Влияние температуры

Т. к. электродные потенциалы зависят от изменений температуры, необходимо, чтобы разница температур проб и эталонных растворов составляла ± 1 °С. Так как электрод зависит от равновесия растворимости, абсолютный потенциал электрода сравнения плавно изменяется в зависимости от температуры. Крутизна электродной функции, которая обозначается как множитель «S» в уравнении Нернста, также зависит от температуры. В таблице 3 представлены значения множителя «S» в уравнении Нернста для иона диоксида углерода. С увеличением температуры газы испаряются из раствора быстрее.

ТАБЛИЦА 3: Влияние температуры на значения крутизны электродной функции

<u>Температура</u> (°C)	<u>«S»</u>
0	54,20
5	55,20
10	56,18
15	57,17
20	58,16
25	59,16
30	60,15
35	61,14
40	62,13

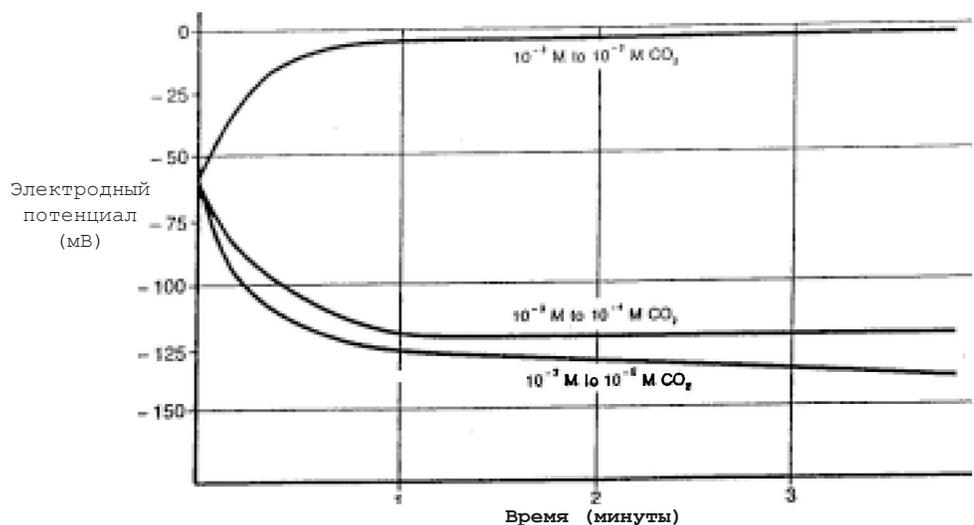
Отклик электрода

График зависимости электродного потенциала в мВ от концентрации диоксида углерода, построенный на полупологарифмической бумаге, представляет собой прямую линию с крутизной около 56 мВ на декаду для диапазона от 1×10^{-4} М до 1×10^{-2} М (см. Рисунок 1).

При концентрации диоксида углерода выше 1×10^{-4} М электрод показывает хорошее время отклика (95% показаний значений в милливольтгах достигается за 2 минуты или меньше). Время отклика, намного превышающее это значение, или испарение диоксида углерода в воздух могут стать источником ошибок. Пробы с концентрацией выше 1×10^{-2} М перед измерением необходимо разбавлять. На рисунке 2 отображена зависимость времени отклика электрода от концентрации диоксида углерода.

Рисунок 2

Стандартное время отклика электрода для поэтапного изменения концентрации CO_2



Пределы обнаружения

Верхний предел обнаружения чистого раствора диоксида углерода составляет 1×10^{-2} М. Диоксид углерода быстро испаряется в воздух при концентрации выше 1×10^{-2} М. Если концентрация диоксида углерода выше 1 М, раствор необходимо разбавлять. Также разбавляйте пробы со значением концентрации между 1 М и 1×10^{-2} М, либо выполняйте калибровку электрода по 4 или 5 промежуточным точкам.

Нижний предел обнаружения – приблизительно 1×10^{-2} М. Обратитесь к Рисунку 1, чтобы сравнить теоретический и действительный отклик при низких концентрациях диоксида углерода. При измерении концентрации диоксида углерода ниже 1×10^{-4} М CO_2 необходимо выполнить специальные измерения низких значений.

Влияние pH

Электрод для измерения концентрации диоксида углерода можно использовать в растворах с уровнем pH выше 5,2. Необходимо отрегулировать pH-уровень пробы с помощью рекомендованного раствора ISA, чтобы преобразовать все формы карбоната и гидрокарбоната раствора в диоксид углерода.

Срок службы электрода

При стандартном использовании в лаборатории срок службы электрода для измерения концентрации диоксида углерода составит шесть месяцев. Измерения вне лаборатории могут сократить срок службы до нескольких месяцев. Со временем отклик будет замедляться, а крутизна калибровочной кривой – уменьшаться. Когда выполнение калибровки станет затруднительным, необходимо заменить электрод.

Хранение электрода

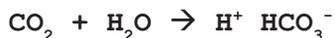
Чтобы оставить электрод для измерения концентрации диоксида углерода на одну ночь или на выходные, опустите наконечник электрода в раствор для хранения 0,1 М NaCl. Для более длительного хранения, полностью разберите электрод, ополосните корпус (изнутри и снаружи) и колпачок дистиллированной водой. Когда электрод высохнет, соберите его, не наливая заполняющий раствор.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ ОБ ЭЛЕКТРОДАХ

Функционирование электродов

Газопроницаемая мембрана газочувствительного электрода для измерения концентрации диоксида углерода производства pHoenix используется для разделения пробы и внутреннего заполняющего раствора электрода. Растворенный в пробе диоксид углерода проникает через мембрану до достижения равновесия между парциальным давлением CO_2 внутреннего заполняющего раствора и пробы. Парциальное давление диоксида углерода в любой пробе будет пропорционально его концентрации.

Диффузия через мембрану влияет на уровень ионов водорода во внутреннем заполняющем растворе:



Соотношение между гидроксид-ионом, ионом гидрокарбоната, диоксидом углерода и водой выражается уравнением:

$$[\text{H}^+] [\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_2] = \text{const}$$

Уровень ионов гидрокарбоната можно рассматривать как постоянный, т. к. внутренний заполняющий раствор содержит высокий уровень гидрокарбоната натрия:

$$[\text{H}^+] = [\text{CO}_2] \times \text{const}$$

Потенциал чувствительного элемента электрода по отношению ко внутреннему элементу сравнения изменяется в зависимости от уровня водорода в соответствии с уравнением Нернста.

Уравнение Нернста выражает связь между потенциалом внутреннего рН-элемента и концентрацией водород-иона:

$$E = E_0 + S \log [\text{H}^+]$$

где

E – измеренный электродный потенциал,

E_0 – потенциал электрода сравнения (константа),

$[\text{H}^+]$ – концентрация водород-иона,

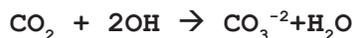
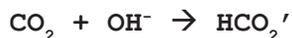
S – крутизна электродной функции (–56 мВ на декаду).

Так как концентрация водород-иона напрямую связана с концентрацией диоксида углерода, отклик электрода на диоксид углерода также подчиняется уравнению Нернста:

$$E = E_0 + S \log [\text{CO}_2]$$

Химический состав диоксида углерода

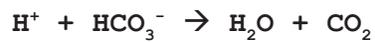
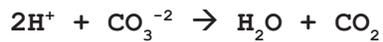
Диоксид углерода присутствует в щелочных растворах в форме гидрокарбоната и карбоната:



Количество диоксида углерода, присутствующее в форме ионов карбоната и гидрокарбоната, регулируется рН-значением раствора. При рН равном 5 практически весь диоксид углерода в растворе находится в форме CO_2 .

Значение уровня рН удерживается в диапазоне от 4,8 до 5,2 с помощью буферного

раствора диоксида углерода, который используется для определения диоксида углерода и преобразовывает карбонат и гидрокарбонат в форму CO_2 :



Затем измеряется общее количество диоксида углерода, карбоната и гидрокарбоната в растворе.

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОДА

Содержание диоксида углерода в винах и газированных напитках

Вина и газированные напитки имеют высокую концентрацию диоксида углерода (больше, чем 2×10^{-2} М или 880 ppm). Вследствие этого измерение проб выполняется после растворения. Собранные пробы необходимо сразу же преобразовать в щелочные, иначе CO_2 испарится в атмосферу (см. раздел «Хранение проб»). После разбавления пробы ее необходимо окислить с помощью буферного раствора диоксида углерода. Концентрация диоксида углерода определяется прямым измерением (см. раздел ИЗМЕРЕНИЕ). В завершении, с учетом коэффициента разбавления, рассчитывается исходная концентрация диоксида углерода.

Необходимые оборудование и растворы перечислены в разделах «Необходимое оборудование» и «Необходимые растворы». Кроме того необходим раствор 10 М NaOH, регулирующий уровень pH.

Для измерения пробы:

1. Выполните калибровку измерительного прибора в соответствии с инструкциями в разделе ИЗМЕРЕНИЕ.
2. Как только контейнер с пробой будет открыт, добавьте достаточное количество раствора 10 М NaOH, чтобы отрегулировать pH-уровень пробы до значения больше 10.
3. В мерную колбу вместимостью 100 мл по частям перенесите 10 мл щелочной пробы и добавьте дистиллированную воду до отметки. Взболтайте колбу, чтобы перемешать содержимое, и перенесите раствор в мензурку объемом 150 мл.
4. Поместите мензурку на магнитную мешалку и начните перемешивание на постоянной скорости. Добавьте 10 мл буферного раствора диоксида углерода. Опустите наконечник электрода в раствор. Когда показания установятся, запишите значение потенциала в милливольтках. Определите измеренную концентрацию по калибровочной кривой.
5. Используя следующую формулу, определите концентрацию диоксида углерода

в пробе:

$$C = 10 \times V_s + V_{\text{NaOH}} \times C,$$

где

C_s – концентрация пробы,

V_s = объем пробы до добавления буферного раствора,

V_{NaOH} – объем добавленного раствора NaOH,

C , – измеренная концентрация.

Пример: Предположим, что 12 мл 10 М NaOH были добавлены в 360 мл пробы. Общий объем составит 372 мл. Налейте 10 мл этой смеси в мерную колбу вместимостью 100 мл. Разбавьте дистиллированной водой до отметки. С учетом добавления щелочного раствора к пробе и разбавления пробы, измеренная концентрация связана с действительной концентрацией пробы следующим образом:

$$C_s = 10 \times (360+12)/360 C_m$$

$$C_s = 10,33 C,$$

Содержание карбонатов в грунтовых водах

Общее содержание карбоната: свободного газа CO_2 , гидрокарбоната и карбоната – в грунтовых или морских водах будет зависеть от местоположения, температуры, глубины и уровня pH. Используя процедуру измерения, описанную в разделе **ИЗМЕРЕНИЕ**, можно измерить уровень карбонатов в грунтовых и морских водах. Собранные на природе или в океане пробы можно использовать в лабораторных исследованиях, если выполнить действия, описанные в разделе **Хранение пробы**.

Измерения карбонатов в концентрированном гидроксиде аммония

Так как диоксид углерода легко поглощается высокощелочными растворами, концентрированный гидроксид аммония часто содержит карбонат как примесь. Количество карбоната в концентрированном гидроксиде аммония можно вычислить с помощью вариации прямого измерения. С помощью добавления эталонного раствора с концентрацией 10 000 ppm к кислому реагенту строится калибровочная кривая. По ней определяется концентрация пробы с учетом коэффициента разбавления.

Необходимое оборудование перечислено в разделе «Необходимое оборудование». Также нам понадобятся градуированные дозаторы вместимостью 1 мл и 10 мл.

В дополнение к растворам, приведенным в разделе «Необходимые растворы», приготовим:

1. Эталонный раствор карбоната с концентрацией 10 000 ppm CO_3^{-2} . Чтобы приготовить этот раствор в условиях собственной лаборатории, наполните мерную колбу вместимостью 1 л дистиллированной водой до половины, добавьте 14,0 грамм гидрокарбоната натрия ЧДА (NaHCO_3). Взболтайте

колбу, чтобы растворить сухое вещество. Налейте в колбу дистиллированную воду до отметки, закройте колпачком и переверните несколько раз, чтобы размешать раствор.

2. Реагент серной кислоты с концентрацией 3 М. Чтобы приготовить этот раствор в условиях своей лаборатории, налейте приблизительно 500 мл дистиллированной воды в мерную колбу вместимостью 1 литр. Используя вытяжку и защитное оборудование крайне осторожно добавьте в колбу 167 мл концентрированной серной кислоты (18 М H₂SO₄). Медленно взбалтывайте колбу после добавления небольших объемов, чтобы перемешать кислоту и рассеять тепло. Наконец, добавьте дистиллированную воду до отметки. Дождитесь охлаждения раствора до комнатной температуры. Переверните закупоренную колбу несколько раз, чтобы перемешать раствор.

Чтобы измерить пробу:

1. В чистую сухую мензурку объемом 150 мл добавьте 100 мл соляной кислоты с концентрацией 3 М. Поместите мензурку на магнитную мешалку и начните перемешивание на постоянной скорости. Поместите наконечник электрода в раствор. Добавьте эталонный раствор (10 000 ppm) в объемах, указанных ниже в Таблице 4. Запишите значения потенциала в милливольтках после каждого добавления. На полулогарифмической бумаге постройте график зависимости концентрации (по логарифмической оси) от значения потенциала в милливольтках (по линейной оси). Построенная концентрация в 11 раз меньше действительной концентрации вследствие разбавления пробы.
2. В другую мензурку объемом 150 мл добавьте 100 мл кислотного реагента. Поместите мензурку на магнитную мешалку и начните перемешивание на постоянной скорости. Опустите наконечник электрода в раствор. Добавьте в мензурку 10 мл пробы и запишите значение потенциала в милливольтках. Определите концентрацию по калибровочной кривой.

ТАБЛИЦА 4: Пошаговая калибровка для измерения

<u>Шаг</u>	<u>Дозатор</u>	<u>Добавленный объем</u>	<u>Концентрация</u>
1	А	0,1 мл	109,9 ppm
2	А	0,9 мл	1089 ppm
3	Б	10,0 мл	10900 ppm

А – градуированный дозатор вместимостью 1 мл

Б – градуированный дозатор вместимостью 10 мл

РУКОВОДСТВО ПО РАЗРЕШЕНИЮ ПРОБЛЕМ

Для решения проблемы необходимо определить ее, по очереди проверив все

системные компоненты: измерительный прибор, лабораторную посуду, электрод, эталонные растворы, пробу и технику проведения измерений.

Измерительный прибор

Для измерительного прибора определить возможную причину ошибки проще всего. Для большинства измерительных приборов в руководствах пользователя описывается процедура пользовательской проверки, а также предоставляется замыкающая скоба для удобства определения проблемы. Используйте руководство, чтобы выполнить проверочные действия и проверить, что прибор стабилен и функционирует должным образом на всех этапах измерения.

Лабораторная посуда

Для правильного выполнения измерений требуется чистая лабораторная посуда. Тщательно промывайте лабораторную посуду мягким моющим средством и ополаскивайте дистиллированной или деионизированной водой. Чистая лабораторная посуда высохнет, и на ней не останется капель воды.

Электроды

Для проверки электрода выполните действия, описанные в разделе «Проверка крутизны электродной функции».

1. Для действий, описанных в разделе «Проверка крутизны электродной функции», необходимо использовать дистиллированную или деионизированную воду.
2. Если время отклика электрода остается неудовлетворительным, обратитесь к разделам «Указания по измерению» и «Отклик электрода». Повторите проверку крутизны.
3. Если функционирование электрода сохраняется некорректным, определите, соответствует ли функционирование внутренней части электрода описанию в разделе «Проверка внутренней части электрода».
4. Если проверка стабильности показаний и крутизны выполнены успешно, но проблемы измерений сохраняются, то, возможно, используются эталонные растворы низкого качества, раствор содержит ионы, создающие помехи, или техника проведения измерений ошибочна. (Обратитесь к нижеописанным разделам «Эталонные растворы», «Проба» и **Техника проведения измерений**).
5. Прежде чем менять «неисправный» электрод, обратитесь к руководству пользователя, чтобы выполнить следующие действия:
 - Тщательно очистите и ополосните электрод.
 - Подготовьте электрод должным образом.
 - Используйте корректные заполняющие, буферные и эталонные растворы.

- Проводите измерения правильно и аккуратно.
- Обратитесь к разделу **УКАЗАНИЯ ПО РАЗРЕШЕНИЮ ПРОБЛЕМ.**

Эталонные растворы

Качество результатов значительно зависит от качества эталонных растворов. ВСЕГДА в случае возникновения проблем необходимо приготовить свежие эталонные растворы. Это может сэкономить часы тщетных поисков проблемы! Причинами ошибки могут быть загрязнение приготовленных эталонных растворов, неточность разбавления, дистиллированная вода низкого качества или математическая ошибка при вычислении значений концентраций.

Лучшим методом приготовления эталонных растворов является последовательное разбавление. Т. е. первоначальный эталонный раствор разбавляется с использованием мерной лабораторной посуды, и таким образом получается второй эталонный раствор. Второй раствор разбавляется аналогичным образом, чтобы приготовить третий раствор и т. д. до тех пор, пока не будет получен требуемый диапазон эталонных растворов.

Проба

Если электрод отлично работает в эталонном растворе, но не работает в пробе, ищите возможные ионы, создающие помехи, комплексообразующие вещества или вещества, которые могли бы повлиять на отклик или физически повредить чувствительный электрод. Если возможно, определите состав пробы и проверьте на наличие ионов, вызывающих помехи. См. разделы **Требования к пробам** и **Ионы, вызывающие помехи.**

Техника проведения измерений

Убедитесь, что предел обнаружения электрода не превышен. Убедитесь, что метод анализа совершенно понятен, и что его можно применять для данной пробы.

Снова обратитесь к руководству пользователя. Прочтите еще раз разделы **ОБЩАЯ ПОДГОТОВКА** и **ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОДОВ.**

Если проблемы сохраняются, позвоните в компанию rHoenix Electrode Company по телефону 1-800-522-7920 и попросите соединить вас с отделом технического обслуживания.

УКАЗАНИЯ ПО РАЗРЕШЕНИЮ ПРОБЛЕМ

Симптом	Возможные причины	Следующий этап
Показания вне заданного диапазона	неисправный измерительный прибор	выполните проверочные действия для измерительного прибора (см. руководство пользователя измерительного прибора)
	неисправная внутренняя часть	обратитесь к разделу «Проверка внутренней части электрода»
	электрод не подключен должным образом	отсоедините электрод и повторно подключите
	не добавлен внутренний заполняющий раствор	налейте во внешний корпус электрода корректный объем внутреннего заполняющего раствора
	пузырьки воздуха на мембране	удалите пузырьки, повторно погрузив электрод
	электрод не помещен в раствор	поместите электрод в раствор
Неустойчивые или нестабильные показания (показания постоянно или произвольно меняются)	недостаточный объем внутреннего заполняющего раствора	налейте во внешний корпус электрода корректный объем внутреннего заполняющего раствора
	неисправный измерительный прибор	выполните проверочные действия для измерительного прибора (см. руководство пользователя измерительного прибора)

	незатянутый нижний колпачок	убедитесь, что нижний колпачок завинчен достаточно плотно, чтобы между нижним колпачком и корпусом не оставалось зазора
	неисправная внутренняя часть	обратитесь к разделу «Проверка внутренней части электрода»
	пузырьки воздуха на мембране	удалите пузырьки, повторно погрузив электрод
	измерительный прибор или мешалка некорректно заземлен	проверьте заземление измерительного прибора и мешалки
Дрейф (показания медленно изменяются в одном направлении)	недостаток внутреннего заполняющего раствора	убедитесь, что мембрана установлена корректно
	некорректный внутренний заполняющий раствор	повторно налейте во внешний корпус электрода заполняющий раствор, поставляемый с электродом
	общий уровень растворенных элементов в пробе превышает 1 М	разбавьте пробу
	электрод находится в пробе слишком долго; потеря CO ₂	уменьшите отношение площади поверхности к объему, замедлите скорость перемешивания, избегайте высокой температуры
	неисправность мембраны (влажность, образование отверстий, обесцвечивание)	замените мембрану

	пробы и эталонные растворы не одинаковой температуры	перед использованием необходимо привести пробы и эталонные растворы к комнатной температуре
	тепло, вырабатываемое магнитной мешалкой	поместите изоляционный материал между мешалкой и мензуркой
	неисправная внутренняя часть	обратитесь к разделу «Проверка внутренней части электрода»
	электрод подвергался воздействию воздуха в течение длительного времени	удерживайте электрод за внешний корпус и потяните за кабель электрода; внутренний заполняющий раствор потечет под мембраной и восстановит ответ электрода
Значение крутизны низкое или отсутствует	эталонные растворы загрязнены или приготовлены некорректно	приготовьте свежие эталонные растворы
	буферный раствор не используется	используйте рекомендованный буферный раствор
	эталонный раствор использован вместо буферного раствора	используйте буферный раствор
	электрод подвергался воздействию воздуха в течение длительного времени	удерживайте электрод за внешний корпус и потяните за кабель электрода; внутренний заполняющий раствор потечет под мембраной и восстановит ответ электрода
	неисправность мембраны (влажность, образование отверстий, обесцвечивание)	замените мембрану

	неисправная внутренняя часть	обратитесь к разделу Проверка внутренней части электрода
«Неверный ответ» (при правильно построенной калибровочной кривой)	некорректный масштаб полулогарифмической бумаги	по линейной оси откладывайте милливольты; на логарифмической оси убедитесь, что числа, соответствующие значениям концентрации, в каждой декаде увеличиваются с увеличением концентрации
	некорректный знак	убедитесь в корректности знака числа милливольт
	некорректные эталонные растворы	приготовьте свежие эталонные растворы
	использование неправильных единиц измерений	используйте правильный коэффициент пересчета: $10^{-3} \text{ M} = 44 \text{ ppm CO}_2 = 100$ ppm CaCO_3
	буферный раствор добавлен	добавьте буферный раствор в
	в эталонный раствор, а не в	эталонные растворы
	пробы	в том же объеме
	перенос раствора	между измерениями тщательно промывайте электроды

Проверка внутренней части электрода

Если во время исследования обнаружилось, что значение крутизны электродной функции низкое, необходимо приготовить следующие растворы, чтобы обязательно проверить внутреннюю часть:

- Буферный раствор с pH-уровнем 4 (с добавленным раствором 0,1M NaCl)
Добавьте 2,9 грамма NaCl ЧДА в 500 мл буферного раствор с pH-уровнем 4.
Растворите сухое вещество. Раствор можно хранить для повторного использования.

- Буферный раствор с pH-уровнем 7 (с добавленным раствором 0,1M NaCl)
Добавьте 2,9 грамма NaCl ЧДА в 500 мл буферного раствора с pH-уровнем 7.
Растворите сухое вещество. Раствор можно хранить для повторного использования.

Разберите электрод для измерения концентрации диоксида углерода. Если электрод сухой, на два часа поместите стеклянный наконечник внутреннего корпуса в заполняющий раствор электрода для измерения концентрации диоксида углерода производства компании pHoenix №C02IF01.

Тщательно ополосните электрод дистиллированной водой. Налейте 100 мл буферного раствора с pH-уровнем 7 (с добавлением раствора 0,1 NaCl) в мензурку объемом 150 мл. Поместите мензурку на магнитную мешалку и начните перемешивание. Поместите наконечник внутренней части в раствор так, чтобы элемент сравнения был в растворе. Убедитесь, что прибор работает в режиме милливольтметра. Когда показания измерительного прибора установятся, запишите полученное значение.

Тщательно ополосните внутреннюю часть дистиллированной водой. Налейте 100 мл буферного раствора с pH-уровнем 4 (с добавленным раствором 0,1 M NaCl) в мензурку объемом 150 мл, поместите мензурку на магнитную мешалку и начните перемешивание. Погрузите наконечник внутренней части в раствор, чтобы вспомогательный элемент был в растворе. Внимательно следите за изменениями показаний измерительного прибора. Менее чем через 30 секунд после погружения, показания должны поменяться на 100 мВ. Показания измерительного прибора должны установиться через 3-4 минуты. Если чувствительный элемент внутреннего корпуса функционирует должным образом, значение должно измениться больше, чем на 150 мВ.

СПЕЦИФИКАЦИИ

Диапазон концентраций:	от 1×10^{-2} М до 1×10^{-4} М CO_2 (от 440 ppm до 4,4 ppm CO_2)
Диапазон pH:	от 4,8 до 5,2
Диапазон температур:	от 0 до 50 °C
Сопротивление внутреннего корпуса:	-1000 МОм
Воспроизводимость:	+ 2%
Размер:	Длина 110 мм Диаметр 12 мм Длина кабеля 1 м
Хранение:	храните электроды в растворе 0,1 М NaCl

ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ ЗАКАЗА

№	ОПИСАНИЕ
CO21501	Газочувствительный электрод для измерения концентрации диоксида углерода
CO2MK02	Комплект мембранных элементов для измерения диоксида углерода, в комплекте 3 мембранных элемента и запасные уплотнительные кольца.
CO2IF01	Заполняющий раствор электрода для измерения концентрации диоксида углерода
CO2AS01	Эталонный раствор диоксида углерода, 0,1 М NaHCO_3
CO2AS02	Эталонный раствор диоксида углерода, 1000 ppm CO_2
CO2AS03	Эталонный раствор диоксида углерода, 100 ppm CaCO_3
CO2IS0 1	Буферный раствор диоксида углерода, цитратный буферный раствор с концентрацией 1 М
NA0AS01	Раствор для хранения электрода для измерения концентрации диоксида углерода, 0,1 М NaCl

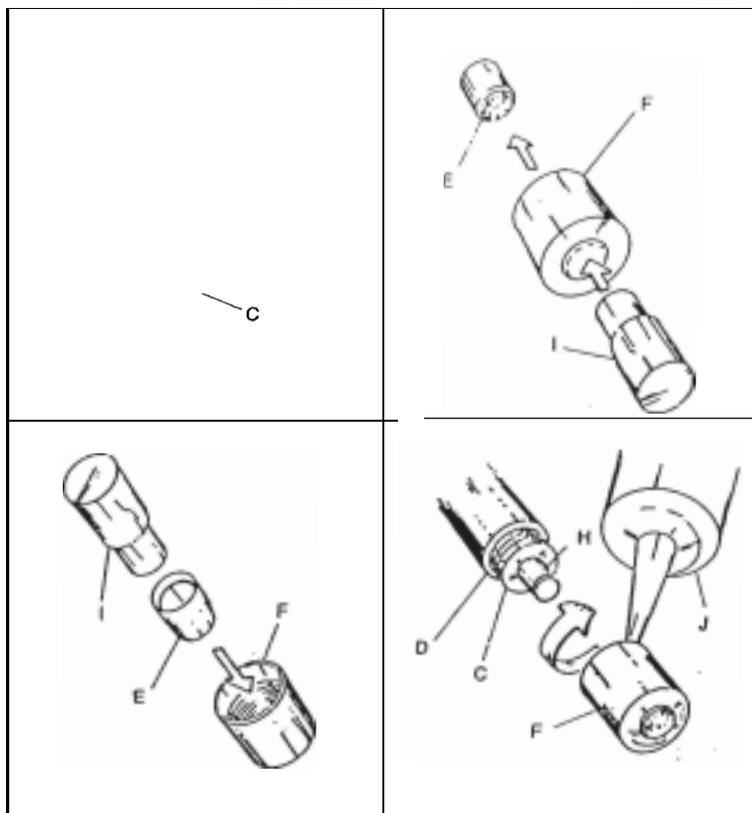


Рисунок 4 — Замена мембранного элемента

- A. Большой колпачок
- B. Уплотнительное кольцо
- C. Внешний корпус
- D. Уплотнительное кольцо
- E. Мембранный элемент
- F. Малый колпачок
- G. Внутренний стеклянный электрод
- H. Газочувствительный электрод
- I. Средство для установки мембранного элемента
- J. Распределитель заполняющего раствора
- K. Заполняющий раствор

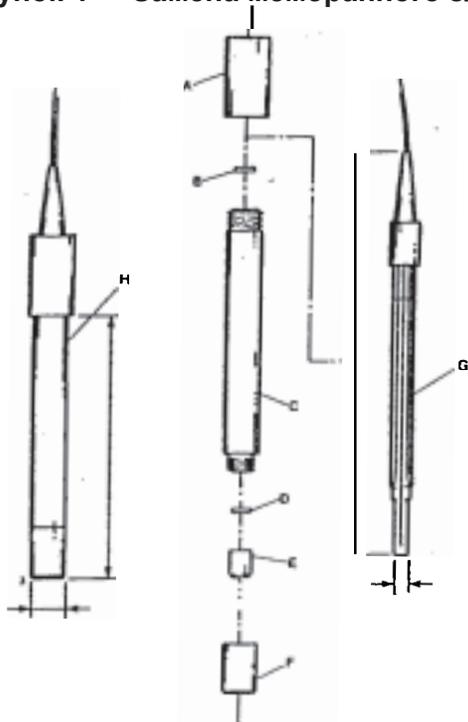


Рисунок 5 — Сборка электрода



Рисунок 6 — Набор для сборки

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩИЕ ИНСТРУКЦИИ	1
Введение	1
Необходимое оборудование	1
Необходимые растворы	1
ОБЩАЯ ПОДГОТОВКА	2
Подготовка электрода	2
Проверка мембраны	3
Замена мембраны	3
Подключение электрода к измерительному прибору	3
Проверка крутизны электродной функции (с помощью рН-метр- милливольтметра)	3
ИЗМЕРЕНИЕ	4
Указания по измерению	4
Хранение проб	5
Требования к пробам	6
Прямое измерение	6
Прямое измерение концентрации диоксида углерода (с помощью рН-метр- милливольтметра)	6
Прямое измерение концентрации диоксида углерода (с помощью иономера)	8
ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОДОВ	9
Воспроизводимость	9
Ионы, создающие помехи	9
Влияние растворенных элементов	10
Влияние температуры	10
Отклик электрода	11
Пределы обнаружения	12
Влияние рН	12
Срок службы электрода	12
Хранение электрода	12
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ ОБ ЭЛЕКТРОДАХ	12
Функционирование электродов	12
ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОДА	14
Содержание карбонатов в грунтовых водах	15
Измерения карбонатов в концентрированном гидроксиде аммония	15
РУКОВОДСТВО ПО РАЗРЕШЕНИЮ ПРОБЛЕМ	16
Эталонные растворы	18
Проба	18
Техника проведения измерений	18

УКАЗАНИЯ ПО РАЗРЕШЕНИЮ ПРОБЛЕМ.....	19
Проверка внутренней части электрода	22
СПЕЦИФИКАЦИИ.....	24
ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ ЗАКАЗА.....	24
СОДЕРЖАНИЕ.....	26

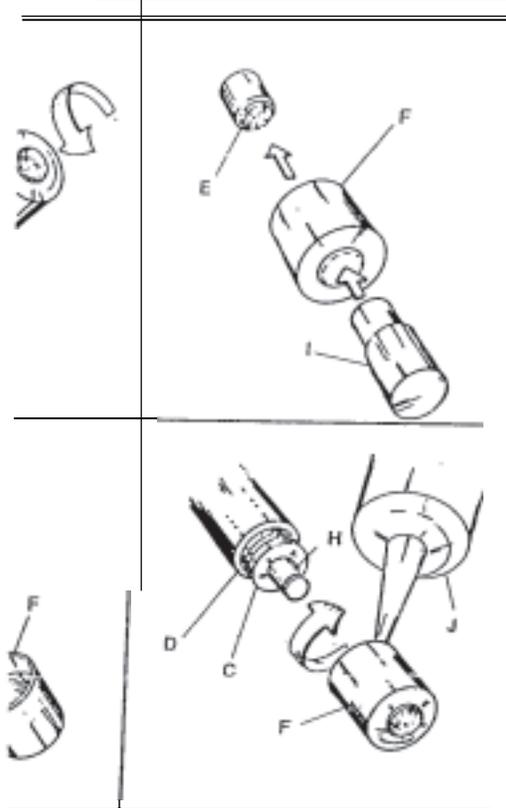


Рисунок 4 — Замена мембранного элемента

- A. Большой колпачок
- B. Уплотнительное кольцо
- C. Внешний корпус
- D. Уплотнительное кольцо
- E. Мембранный элемент
- F. Малый колпачок
- G. Внутренний стеклянный электрод
- H. Газочувствительный электрод
- I. Средство для установки мембранного элемента
- J. Распределитель заполняющего раствора
- K. Заполняющий раствор

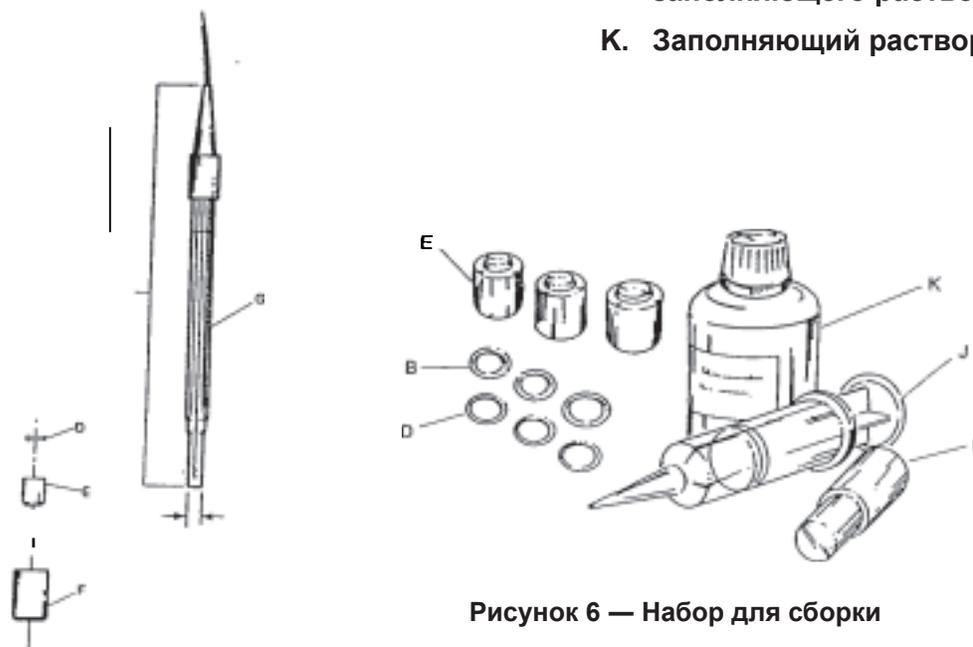


Рисунок 6 — Набор для сборки

Рисунок 5 — Сборка электрода