



Практическое
описание методов
измерения УЭП

Справочник по измерению УЭП

Теория и практика лабораторных измерений

METTLER TOLEDO

Содержание	
1. Введение	4
2. Теория	5
2.1 Электропроводность – основы	5
2.2 Определение электропроводности	5
2.3 Электропроводность растворов	6
2.3.1 Растворенные ионы	7
2.3.2 Самоионизация воды	9
2.4 Принцип измерения	10
2.5 Датчик электропроводности	12
2.5.1 Двухполюсная ячейка электропроводности	12
2.5.2 Четырехполюсная ячейка электропроводности	13
2.5.3 Материалы	14
2.5.4 Выбор правильного датчика	15
2.6 Влияние температуры	18
2.6.1 Линейная температурная коррекция	19
2.6.2 Нелинейная коррекция	21
2.6.3 Чистая вода	22
2.6.4 Без коррекции	23
2.7 Факторы, препятствующие измерению электропроводности	24
2.7.1 Растворение газообразных веществ	24
2.7.2 Пузырьки воздуха	25
2.7.3 Покрытие поверхности электрода	26
2.7.4 Ошибки, связанные с геометрией – эффекты поля	26
3. Рекомендации	27
3.1 Калибровка и проверка	28
3.2 Советы по использованию стандартных растворов	30
3.3 Измерение	31
3.4 Измерение низкой электропроводности	32
3.5 Техническое обслуживание и хранение	33

3.6	Области применения	34
3.6.1	Общее содержание растворенных веществ	34
3.6.2	Измерения концентрации	36
3.6.3	Соленость	38
3.6.4	Сверхчистая вода	39
3.6.5	Удельное сопротивление	43
3.6.6	Зольность по методу кондуктометрии	43
3.6.7	Биоэтанол	44
4.	Часто задаваемые вопросы	46
5.	Глоссарий	49
6.	Приложение	52
6.1	Поправочные температурные коэффициенты f_{25} для нелинейной коррекции	52
6.2	Температурные коэффициенты для стандартов МЕТТЛЕР ТОЛЕДО	53
6.3	Коэффициенты пересчета электропроводности	55

1. Введение

Электропроводность измеряется на практике уже более 100 лет и по сей день является важным и широко применяемым аналитическим параметром. Высокая надежность, чувствительность, быстрый отклик и относительно небольшая стоимость измерительного оборудования делают электропроводность ценным и простым в использовании инструментом контроля качества. Электропроводность – это неспецифический параметр, характеризующий сумму всех растворенных ионных соединений (солей, кислот, оснований и некоторых органических веществ) в растворе. Это означает, что данный метод измерения не способен различать типы ионов. Показание пропорционально суммарному действию всех ионов в образце. Следовательно, это важный инструмент для контроля и наблюдения за самыми разными типами воды (чистая вода, питьевая вода, природная вода, технологическая вода и т.д.) и другими растворителями. Измерения электропроводности также используются для определения концентрации проводящих химических веществ.

В этом руководстве представлены основные сведения, необходимые для хорошего понимания измерения электропроводности. Кроме того, в нем обсуждаются все важные факторы, влияющие на измерение, и возможные источники ошибок. Этот буклет не ограничивается теоретическими аспектами. Он также содержит значительную практическую часть с пошаговыми руководствами по выполнению надежной калибровки и измерений, описания специфических режимов работы и раздел с ответами на часто задаваемые вопросы.

Основная цель данного руководства по измерению электропроводности состоит в распространении знаний и улучшении понимания этого аналитического метода, что позволит получать более точные и надежные результаты.

2. Теория

2.1 Электропроводность – основы

Электрическая проводимость или электропроводность – это способность вещества проводить электрический ток. Термин «проводимость» можно также использовать в другом контексте (например, термическая проводимость или теплопроводность). В данном руководстве под термином «электропроводность» всегда подразумевается «удельная электропроводность».

Для переноса электричества через вещество всегда требуется наличие заряженных частиц. Проводники можно разделить на две основные группы по характеру заряженных частиц. Проводники в первой группе состоят из пространственной решетки атомов с внешней оболочкой электронов. Электроны в этом «электронном облаке» могут свободно отделяться от своих атомов и переносить электричество через решетку и, следовательно, через вещество. К этой группе относятся металлы, графит и некоторые другие химические соединения.

Проводники во второй группе являются так называемыми «ионными проводниками». В противоположность проводникам первой группы, электрический ток возникает в результате свободного перемещения не электронов, а ионов. В силу этого перенос заряда в электролитах всегда связан с переносом вещества.

Проводники во второй группе состоят из электрически заряженных подвижных ионов и называются электролитами. Ионизация происходит за счет растворения в полярном растворителе (например, в воде) или за счет расплавления.

2.2 Определение электропроводности

Согласно закону Ома (1), приложенное к раствору напряжение (V) пропорционально силе тока (I):

$$V = R \cdot I \quad (1)$$

R = сопротивление (Ом)

V = напряжение (Вольт, В)

I = сила тока (Ампер, А)

Сопротивление (R) – это коэффициент пропорциональности, который можно рассчитать, измерив силу тока при известном приложенном напряжении:

$$R = \frac{V}{I} \quad (2)$$

Проводимость (G) – это величина, обратная сопротивлению:

$$G = \frac{1}{R} \quad (3)$$

G = проводимость (Сименс, См)

Для измерения сопротивления или проводимости образца требуется так называемая «измерительная ячейка». Измерительная ячейка состоит из, по крайней мере, двух полюсов с противоположными зарядами. Термин «электрод» используется как синоним термина «полюс», а вместе полюса образуют измерительную ячейку. Ячейку и изолирующий корпус, в котором находятся электроды, вместе называют «датчиком».

Показания зависят от геометрии измерительной ячейки, которая описывается константой ячейки (K).

Константа ячейки – это отношение расстояния между электродами (l) к их площади (A):

$$K = \frac{l}{A} \quad (4)$$

K = константа ячейки (см^{-1})

l = расстояние между электродами (см)

A = эффективная площадь поперечного сечения электролита между электродами (см^2)

Проводимость можно преобразовать в стандартизованную электропроводность (κ), которая не зависит от геометрии измерительной ячейки. Это преобразование выполняют путем умножения проводимости на константу ячейки:

$$\kappa = G \cdot \frac{l}{A} = G \cdot K \quad (5)$$

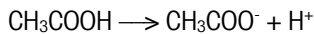
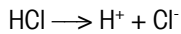
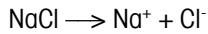
κ = электропроводность (См/см)

2.3 Электропроводность растворов

Чистые растворители являются непроводящими и, следовательно, их электропроводность близка к нулю. Только растворенные твердые вещества с ионными или очень полярными связями позволяют раствору проводить электричество. Влияние растворенных ионов рассматривается в разделе 2.3.1. Даже абсолютно чистая вода содержит некоторое количество ионов и, следовательно, проводит электричество. Это результат самоионизации воды, которая описывается в разделе 2.3.2.

2.3.1 Растворенные ионы

Растворение твердых веществ и образование ионов называют электролитической диссоциацией. Это обязательное условие для того, чтобы растворитель мог проводить электричество. Ниже приведены некоторые примеры электролитической диссоциации:



Различают сильные и слабые электролиты. Сильные электролиты, такие как хлорид натрия, диссоциируют полностью с образованием ионов натрия и хлора. В отличие от этого, слабые электролиты, такие как уксусная кислота, диссоциируют не полностью. Это означает, что раствор электролита содержит ионы ацетата (CH_3COO^-) и протоны (H^+), а также неионную уксусную кислоту (CH_3COOH).

Диссоциация сильно зависит от температуры и может быть выражена количественно скоростью диссоциации или константой диссоциации. К электропроводности имеют отношение только диссоциированные, ионные части молекул.

Вклад иона в электропроводность зависит от его концентрации, заряда и подвижности.

Электропроводность образца можно выразить как функцию концентраций растворенных ионов и их электрохимических свойств:

$$\kappa = \sum_i c_i Z_i^2 \lambda_i \quad (6)$$

c = концентрация [моль/л]

Z = зарядовое число

λ = эквивалентная проводимость [$\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$]

Эквивалентная проводимость – это специфическое характерное свойство каждого типа ионов. Она зависит не только от типа иона, но и от концентрации и температуры.

Эквивалентная проводимость Λ (25 °С, в H ₂ O, очень большое разбавление)			
Катионы	[См*см ² /моль]	Анионы	[См*см ² /моль]
H ⁺	349.8	OH ⁻	198.6
Li ⁺	38.7	Cl ⁻	76.4
Na ⁺	501	HCO ₃ ⁻	44.5
NH ₄ ⁺	73.4	1/2 CO ₃ ²⁻	69.3
1/2 Mg ²⁺	531	NO ₃ ⁻	71.5
1/2 Ca ²⁺	59.5	1/2 SO ₄ ²⁻	80.0

Таблица 1. Эквивалентная проводимость различных типов ионов.

Эквивалентная проводимость увеличивается с зарядовым числом и уменьшается с размером иона. Ожидаемые значения могут отличаться от измеренных значений, приведенных в таблице 1. Например, проводимость небольшого иона лития намного меньше проводимости более крупного иона аммония. Это объясняется тем, что определяющим фактором является размер сольватированного иона, а не размер самого иона. Более маленький, высокозарядный ион может притягивать больше молекул воды и создавать сольватационную оболочку большего размера, чем менее заряженный ион. Выделяется также очень высокая проводимость протона (H⁺) и гидроксида (OH⁻). Механизм переноса этих двух ионов не основан на миграции ионов. Протоны легко передаются от иона водорода, соединённого с молекулой воды (H₃O⁺), к окружающей воде (H₂O) или от H₂O к гидроксиду (OH⁻). Заряд переносится, в основном, путем быстрого обмена электронами, а не за счет более медленной миграции ионов (рис. 1).

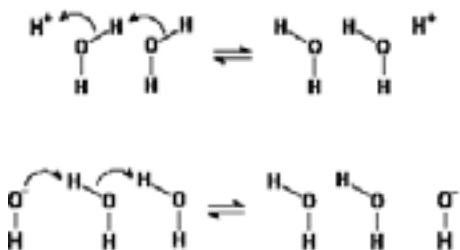


Рис. 1. Механизм переноса заряда протонов и гидроксидов.

Как уже отмечалось, эквивалентная проводимость не является постоянной величиной. С увеличением концентрации эквивалентная проводимость уменьшается, поскольку возрастает вероятность столкновения ионов, движущихся в противоположных направлениях. В случае слабых электролитов эквивалентная проводимость также уменьшается из-за более низкой скорости диссоциации при более высоких концентрациях.

Температура влияет на эквивалентную проводимость различным образом. Более высокая температура увеличивает движение частиц и уменьшает вязкость растворителя. Это приводит к повышенной подвижности ионов и более высокой электропроводности. В случае слабых электролитов более высокая температура увеличивает скорость диссоциации и, следовательно, повышает электропроводность.

Электропроводность раствора зависит от различных параметров, которые по-разному влияют друг на друга. Важными параметрами электропроводности являются следующие:

- Тип растворенного электролита (ионный заряд, ионный радиус, подвижность ионов)
- Концентрация растворенного электролита
- Степень диссоциации электролита
- Растворитель (вязкость, диэлектрическая проницаемость)
- Температура

2.3.2 Самоионизация воды

Ионные частицы в растворителе, которые повышают электропроводность раствора, не всегда являются посторонними веществами. Они могут также создаваться самим растворителем. Примером является чистая вода без примесей, электропроводность которой составляет 0.055 мкСм/см. Эта электропроводность обусловлена ионом водорода, соединённого с молекулой воды (H_3O^+), и ионом гидроксида (OH^-), которые образуются за счет самоионизации воды. Равновесие этой реакции сильно смещено в сторону воды, и только две из миллиарда молекул воды находятся в ионной форме. Влияние самоионизации очень невелико, но его необходимо учитывать при измерениях чистой воды.

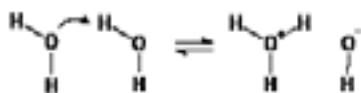


Рис. 2. Самоионизация воды.

2.4 Принцип измерения

По существу, измерительная ячейка электропроводности состоит из пары электродов, так называемых «полюсов», к которым приложено напряжение. Измерительный прибор измеряет силу тока и рассчитывает электропроводность (см. раздел 2.2). Это очень упрощенное объяснение принципа измерения. На самом деле существуют некоторые важные аспекты, которые необходимо учитывать.

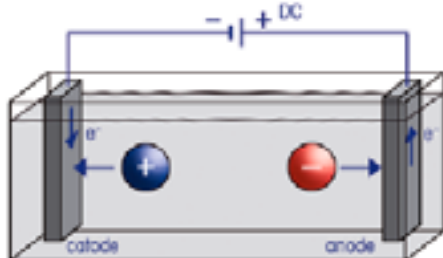


Рис. 3. Схематическое устройство измерительной ячейки электропроводности.

Когда к электродам приложен постоянный ток (DC), положительно заряженные ионы (катионы) перемещаются к отрицательно заряженному электроду (катоде). Аналогично этому, отрицательно заряженные ионы (анионы) перемещаются в противоположном направлении к положительно заряженному электроду (аноду) (рис. 3). Это может приводить к накоплению ионов вблизи поверхности электродов и к химическим реакциям. Электролиз влияет на состав раствора и, следовательно, также на электропроводность. Для предотвращения нежелательных реакций электролиза, для измерения электропроводности используется переменный ток (AC). При использовании переменного тока ионы не перемещаются в одном направлении, они колеблются в такт приложенной частоте около своего положения (рис. 4).

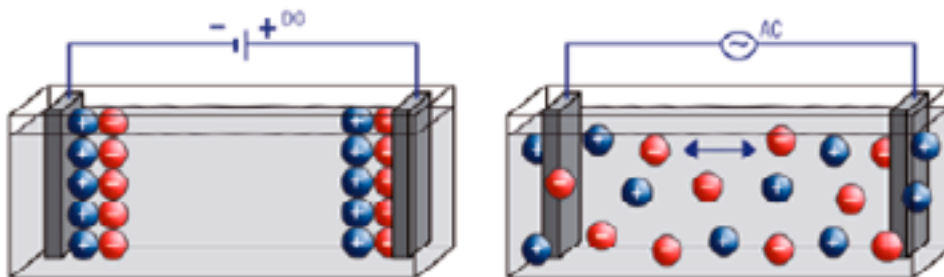


Рис. 4. Различное перемещение ионов, когда к измерительной ячейке приложен постоянный или переменный ток.

Даже при использовании переменного тока, накопление ионов нельзя устранить полностью. Все эффекты, которые имеют место на поверхности раздела датчика и раствора при наложении тока, обобщаются термином «поляризация». Основной причиной этих эффектов является образование двойного электрического слоя, который влияет на подвижность ионов. Этот слой оказывает такое же влияние, что и загрязнение поверхности электрода, и служит причиной дополнительного сопротивления.

Поляризационные эффекты отрицательно влияют на измерение образцов со средней и высокой концентрацией электролита и ограничивают линейность в верхней части шкалы (рис. 5). Поляризационные эффекты можно уменьшить или предотвратить путем:

- Регулирования измерительной частоты. Чем выше измерительная частота, тем короче время для накопления ионов на электроде и создания двойного электрического слоя. Использование высокой измерительной частоты минимизирует влияние поляризационных эффектов.
- Оптимизации поверхности электрода. За счет увеличения площади поверхности электрода уменьшается плотность тока и, следовательно, также уменьшаются поляризационные эффекты (см. раздел 2.5.3).
- Использования четырехполюсной ячейки электропроводности. Этот тип ячеек электропроводности не подвержен влиянию поляризационных эффектов (см. раздел 2.5.2).

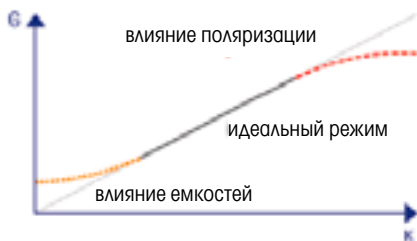


Рис. 5. Отрицательное влияние поляризации и емкостей на показание электропроводности.

Линейность в нижней части шкалы ограничена влиянием емкостей (рис. 5). Два электрода в непроводящей среде ведут себя как конденсатор. Если к этим электродам приложен постоянный ток, то электрический ток протекать не может. Емкостное сопротивление бесконечно большое, а проводимость равна нулю. Однако если к электродам приложен переменный ток, то емкостное сопротивление падает, а проводимость возрастает, соответственно.

Влияние емкостей можно уменьшить или предотвратить путем:

- Регулирования измерительной частоты. Чем ниже измерительная частота, тем меньше влияние емкостей.
- Использования ячейки электропроводности с низкой емкостью. Чем меньше площадь поверхности электрода (A) и больше расстояние (l) между электродами, тем ниже емкость. Однако такой вариант не совсем приемлем, поскольку для измерений в области низкой электропроводности требуются ячейки с низкой константой ячейки (большая площадь поверхности электрода и маленькое расстояние между электродами). В некоторых ситуациях более существенной может быть емкость кабеля между электродами и измерительным контуром, и, следовательно, ее необходимо минимизировать и/или компенсировать при проектировании оборудования.

Оптимальная измерительная частота зависит от диапазона измерения. Следовательно, частоту необходимо настраивать в соответствии с электропроводностью образца. Как правило, низкие частоты применяются при низких значениях электропроводности, где поляризационные эффекты незначительны. Высокие частоты применяются при высоких значениях электропроводности, это позволяет уменьшить поляризационные эффекты. Современные кондуктометры настраивают измерительную частоту автоматически. Производители кондуктометров используют различные алгоритмы для настройки измерительной частоты.

2.5 Датчик электропроводности

Область применения измерений электропроводности очень широка, поэтому нет ничего удивительного в том, что отсутствует одна единственная технология измерения, которая идеально подходила бы для всех ситуаций. Однако следующие три технологии наиболее широко используются на рынке:

- Двухполюсная ячейка электропроводности
- Четырехполюсная ячейка электропроводности
- Индуктивная измерительная ячейка электропроводности

Индуктивные измерительные ячейки используются, в основном, для измерения в потоке для управления технологическим процессом на промышленных предприятиях. По этой причине в последующих разделах рассматриваются только двух- и четырехполюсные ячейки электропроводности.

2.5.1 Двухполюсная ячейка электропроводности

Классические двухполюсные ячейки электропроводности состоят из двух пластин. Обычно эти пластины окружены наружной трубкой, которая защищает их от механических повреждений и уменьшает ошибки, вызванные эффектами поля (см. Рисунок 6). Существуют также другие конструкции двухполюсных ячеек.

Другой широко используемый тип конструкции – это стержень, который окружен вторым электродом (рис. 6). Эти датчики изготавливаются из прочных материалов, таких как нержавеющая сталь или титан, и менее подвержены механическим повреждениям. Простота конструкции двухполюсной ячейки позволяет создавать миниатюрные измерительные ячейки. Эти микродатчики дают возможность выполнять измерения с малыми количествами образца.

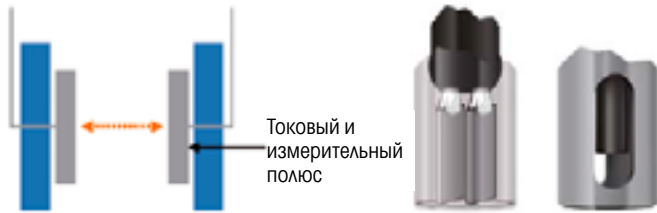


Рис. 6. Схематическое изображение двухполюсной ячейки электропроводности.

Достоинством двухполюсной ячейки электропроводности является измерение низких значений электропроводности с высокой точностью. Типичный диапазон измерения – от 0.001 мкСм/см до 1000 мкСм/см. Основные области применения двухполюсной ячейки – это измерение электропроводности чистой воды, сильно разбавленных водных растворов и неводных растворов.

2.5.2 Четырехполюсная ячейка электропроводности

Ячейка электропроводности этого типа работает с дополнительной парой электродов (рис. 7). Существует два варианта компоновки четырехполюсной ячейки, но принцип работы всегда один и тот же:

- Внешние полюсы являются токовыми полюсами, к которым приложен переменный ток. Они работают таким же образом, что и двухполюсный датчик. Внутренние измерительные полюсы размещаются внутри электрического поля токовых полюсов и измеряют напряжение с помощью усилителя с высоким импедансом.

Ток, протекающий через внешние полюсы и раствор, можно точно измерить с помощью измерительного контура. Если известно напряжение на внутренних полюсах и сила тока, то можно рассчитать сопротивление и проводимость. Для того чтобы получить электропроводность, проводимость нужно умножить на константу ячейки внутренних полюсов (см. раздел 2.2).

Преимуществом четырехполюсной ячейки является то, что между внутренними полюсами, где выполняется измерение, протекает очень маленький ток.

Следовательно, отсутствуют поляризационные эффекты, которые влияют на измерение. Четырехполюсная ячейка электропроводности также менее чувствительна к ошибкам измерения, связанным с загрязнением.

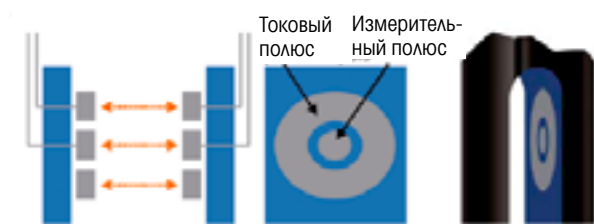


Рис. 7. Схематическое изображение четырехполюсной ячейки электропроводности.

Достоинством четырехполюсной ячейки электропроводности является измерение электропроводности в широком диапазоне измерений от 10 мкСм/см до 1000 мкСм/см с превосходной линейностью. Основные области применения датчиков этого типа — это измерения в среднем расширенном диапазоне значений электропроводности, например, морской воды, сточных вод или разбавленных кислот или оснований.

Двухполюсная ячейка	Четырехполюсная ячейка
• Высокая точность при низких значениях электропроводности. • Простота конструкции ячейки позволяет создавать миниатюрные измерительные ячейки для измерения малых количеств образца.	• Поляризационные эффекты не влияют на измерение образцов с высокой электропроводностью, следовательно, ячейка пригодна для измерений высоких значений электропроводности. • Хорошая линейность в широком диапазоне значений электропроводности (несколько порядков). • Менее подвержена влиянию загрязнения поверхности.

Таблица 2. Преимущества двухполюсной и четырехполюсной ячейки.

2.5.3 Материалы

Для изготовления ячеек электропроводности используются различные материалы. Для электродов пригодны такие материалы, как платина, платинированная платина, графит, нержавеющая сталь и титан, а эпоксидная смола и стекло часто используются в качестве материала корпуса. При использовании стали и титана можно также изготовить электроды и корпус как одно целое.

Важными характеристиками используемых материалов являются:

- Химическая стойкость
- Механическая стойкость
- Поляризационное сопротивление
- Эффект переноса

Химические реакции между материалом датчика (особенно электродов) и образцом крайне нежелательны, поскольку это приводит к неверным измерениям и необратимому повреждению ячейки. Ячейка может быть также разрушена за счет механических воздействий. Электроды, изготовленные из материала с низкой механической прочностью, такого как платина или графит, обычно окружены более прочным материалом, который делает эти электроды менее чувствительными к механическому повреждению.

Структура поверхности электрода влияет на поляризационное сопротивление. Пористые и шероховатые поверхности имеют более низкое сопротивление переходного слоя и, следовательно, пониженный поляризационный эффект. Непокрытые платиновые электроды имеют очень высокое сопротивление, а электроды, изготовленные из платинированной платины – самое низкое.

Пористые слои, такие как платинированная платина или графит, могут адсорбировать некоторое количество образца, что приводит к эффекту переноса и более продолжительному времени реагирования при измерении растворов с разными концентрациями. Эти эффекты противоположны поляризационному сопротивлению материала электрода. В зависимости от конкретных требований, можно выбрать материал электрода с низким поляризационным сопротивлением, большим эффектом переноса и более продолжительным временем реагирования или материал электрода с высоким поляризационным сопротивлением, маленьким эффектом переноса и коротким временем реагирования.

2.5.4 Выбор правильного датчика

Выбор правильного датчика электропроводности является определяющим фактором для получения точных и надежных результатов. Как показано в предыдущих разделах, различные типы конструкции и используемые материалы приводят к тому, что датчики имеют различные достоинства и недостатки. Следовательно, нет смысла говорить о хороших или плохих датчиках. Правильным датчиком является тот, который наилучшим образом соответствует требованиям конкретного применения. Основным требованием является отсутствие химических реакций между образцом и датчиком.

Для химически активных образцов наилучшим выбором часто являются стекло и платина, так как они обладают самой высокой химической стойкостью из всех материалов, обычно используемых для изготовления ячеек. Для применения в полевых условиях, а также во многих случаях применения в лаборатории, более важным фактором является стойкость датчика к механическим воздействиям. Часто используются датчики электропроводности с эпоксидным корпусом и графитовыми электродами, поскольку, как было показано, такая конструкция очень долговечна и обладает высокой химической стойкостью. Для менее химически активных водных растворов и органических растворителей хорошей альтернативой часто является использование ячеек, изготовленных из стали или титана.

Следующий момент, который необходимо учитывать при выборе оптимального датчика – это константа ячейки и тип конструкции. Подходящая константа ячейки коррелирует с электропроводностью образца. Чем ниже ожидаемая электропроводность образца, тем меньше должна быть константа ячейки датчика. На рисунке 8 показано множество образцов и диапазон рекомендуемых констант ячейки, которые следует использовать для измерения. Для того чтобы сделать выбор между двухполюсной и четырехполюсной ячейкой, можно использовать простое правило. Для измерений низких значений электропроводности следует использовать двухполюсную ячейку. Для измерений средних и высоких значений электропроводности предпочтительно использовать четырехполюсную ячейку, особенно для измерений в широком диапазоне электропроводности.

Иногда стандарты или нормы содержат требования относительно датчика электропроводности. Если измерение электропроводности выполняется в соответствии с таким стандартом, то выбранный датчик должен полностью удовлетворять всем описанным требованиям.

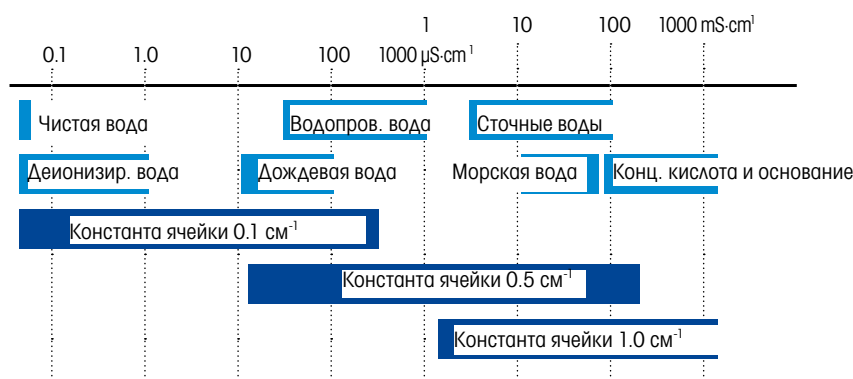


Рис. 8. Различные образцы и рекомендованные константы ячейки.

Кроме того, существуют некоторые специальные датчики с очень низкой константой ячейки для высокоточных измерений или с корпусом маленького диаметра, который позволяет измерять электропроводность в маленьких сосудах с образцом. В таблице 3 представлен обзор ассортимента лабораторных датчиков электропроводности МЕТТЛЕР ТОЛЕДО. Дополнительную информацию можно найти на сайте www.electrodes.net

		Конфигурация	Константа ячейки	Диапазон измерения	Наименование датчика
Универсальные		4 платиновых электрода стеклянный корпус	0.80 см ⁻¹	0.01-500 мСм/см	InLab 710
		4 графитовых электрода эпоксидный корпус	0.57 см ⁻¹	0.01-1000 мСм/см	InLab 731 InLab 738
Специ- альные	Чистая вода и высокая точность	2 титановых электрода титановый корпус	0.01 см ⁻¹	0.0001-1000 мкСм/см	InLab Trace
		2 стальных электрода стальной корпус	0.105 см ⁻¹	0.001-500 мкСм/см	InLab 741 InLab 742
		2 платиновых электрода стеклянный корпус	0.06 см ⁻¹	0.1-500 мкСм/см	InLab 720
	Микро	2 платиновых электрода стеклянный корпус	1.0 см ⁻¹	0.01-100 мСм/см	InLab 751-4 мм
		2 платиновых электрода стеклянный корпус	1.0 см ⁻¹	0.01-112 мСм/см	InLab 752-6 мм
	Биоэтанол	2 платиновых электрода стеклянный корпус	0.1 см ⁻¹	0.1-500 мкСм/см	InLab 725

Таблица 3. Ассортимент датчиков электропроводности МЕТТЛЕР ТОЛЕДО.

2.6 Влияние температуры

Измерения электропроводности сильно зависят от температуры. По мере увеличения температуры образца, его вязкость уменьшается, что приводит к повышенной подвижности ионов. Следовательно, наблюдаемая электропроводность образца тоже увеличивается, хотя концентрация ионов остается неизменной (см. раздел 2.3.1). Каждый результат электропроводности должен сопровождаться указанием температуры измерения, в противном случае этот результат бесполезен. Например, электропроводность 0.01 М раствора хлорида калия при 20 °C равна 1278 мкСм/см, а при 25 °C она равна 1413 мкСм/см. Это означает, что нет смысла сравнивать измерения, выполненные на одном и том же образце, но при разных температурах. По этой причине показания относят к стандартной температуре, которая делает результаты сравнимыми. Обычно за стандартную температуру принимают 25 °C, иногда также используется 20 °C.

Не все температурные коррекции одинаковы

Температурную коррекцию для измерений электропроводности не следует путать с температурной компенсацией в измерениях pH. В измерении электропроводности отображаемая электропроводность – это расчетное значение электропроводности при требуемой стандартной температуре. Таким образом, корректируется влияние температуры на образец. При измерении pH отображается значение pH при фактической температуре (например, 27 °C). При этом компенсация температуры подразумевает адаптацию крутизны калибровочной кривой pH-электрода к фактической температуре, при которой выполняется измерение. В этом случае корректируется влияние температуры на электрод.

Нерационально устанавливать температуру всех образцов на стандартную температуру с помощью дорогой системы регулирования температуры. Поэтому на практике кондуктометр измеряет электропроводность при текущей температуре (например, 27 °C) и пересчитывает измеренное значение на необходимую стандартную температуру с использованием выбираемых пользователем алгоритмов температурной коррекции. Поскольку измерение электропроводности и измерение температуры взаимосвязаны, датчики электропроводности METTLER TOLEDO имеют встроенный датчик температуры.

Так как температура играет ключевую роль в определении измеряемой электропроводности, важно знать температурную зависимость (изменение электропроводности на 1 °C) измеряемого образца. Каждый конкретный образец имеет особенную температурную зависимость, которая может сильно различаться при разных температурах и концентрациях ионов.

Для упрощения сложной взаимосвязи между электропроводностью, температурой и концентрацией ионов для удобства пользователей были разработаны различные методы температурной коррекции:

- Линейная
- Нелинейная
- Чистая вода
- Без коррекции

В зависимости от образца, в котором измеряют электропроводность, выбирают один из перечисленных выше методов. Для растворов со средней и высокой электропроводностью используют режим линейной температурной коррекции. Природная вода имеет более сильную температурную зависимость, поэтому рекомендуется использовать нелинейную коррекцию. Для чистой воды, которая имеет самую сильную температурную зависимость, компания МЕТТЛЕР ТОЛЕДО разработала уникальный и очень точный алгоритм «чистая вода», который основан на обширных знаниях и богатом опыте THORNTON, ведущей компании в области анализа сверхчистой воды. Эти методы температурной коррекции описаны в следующих разделах.

2.6.1 Линейная температурная коррекция

Для температурной коррекции растворов со средней и высокой электропроводностью часто используют следующее линейное уравнение:

$$k_{20} = \frac{k_T}{1 + \frac{\alpha}{100\%} \cdot (T - T_{ref})} \quad (7)$$

Оно включает температурный коэффициент α , который выражает изменение электропроводности в % / °C. Значения приводятся в литературе или определяются экспериментально. Для экспериментального определения выполняют два измерения электропроводности, одно при стандартной температуре, и второе при температуре образца. Значение рассчитывают по уравнению (8):

$$\alpha = \frac{(k_{T2} - k_{T1}) \cdot 100\%}{(T_2 - T_1) \cdot k_{T1}} \quad (8)$$

Пример. Определение температурного коэффициента α

Электропроводность образца измеряют без температурной компенсации ($\alpha = 0$) при двух различных температурах: T_1 – выбранная стандартная температура, T_2 – фактическая температура образца. В качестве примера используется 0.01 М раствор KCl. В результате измерения получают следующие значения электропроводности:

Измерение 1: 1413 мкСм/см при 25 °C

Измерение 2: 1698 мкСм/см при 35 °C

$$\alpha = \frac{(1698 \text{ мкСм/см} - 1413 \text{ мкСм/см}) \cdot 100\%}{(35^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C}) \cdot 1413 \text{ мкСм/см}} = 2.017 \text{ \% / } ^\circ\text{C}$$

Затем эти значения вводят в уравнение (8) и рассчитывают температурный коэффициент.

Пример. Линейная температурная коррекция

Раствор KCl из предыдущего примера измеряют вновь и получают следующий результат:

Измерение 3: 1996 мкСм/см при 45 °C

Это значение корректируют на стандартную температуру (25 °C) с использованием уравнения (7) и рассчитанного значения α :

$$k_{\text{тем}} = \frac{1996 \text{ мкСм/см}}{1 + \frac{2.017 \text{ \% / } ^\circ\text{C}}{100\%} \cdot (45^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C})} = \underline{\underline{1422 \text{ мкСм/см}}}$$

Это скорректированное значение 1422 мкСм/см немного отличается от истинного значения 1413 мкСм/см. Это связано с тем, что значение α для электролита не является константой. Значение α зависит от концентрации электролита и температуры.

Температура [°C]	α [%/°C]		
	0,001 моль/л KCl	0,01 моль/л KCl	0,1 моль/л KCl
0	1.81	1.81	1.78
15	1.92	1.91	1.88
35	2.04	2.02	2.03
45	2.08	2.06	2.02
100	2.27	2.22	2.14

Таблица 4. Зависимость значения α растворов KCl от концентрации и температуры для $T_{\text{ref}} = 25$ °C.

Как показано в Таблице 4, значение α различается при разных температурах. Следовательно, значение α должно определяться в таком же диапазоне температур, что и температура образца. Для измерений в широком диапазоне температур обычно используют среднее значение коэффициента. Одним из возможных вариантов определения среднего значения α является использование метода наименьших квадратов для построения прямой линии по имеющимся данным.

Типичные значения температурных коэффициентов различных образцов приведены в Таблице 5.

Образец	Температурный коэффициент α (%/°C)
Кислоты	1.0 – 1.6
Основания	1.8 – 2.2
Соли	2.2 – 3.0
Питьевая вода	2.0
Чистая вода	2.3 – 7.4

Таблица 5. Типичные температурные коэффициенты различных групп веществ.

2.6.2 Нелинейная коррекция

Для температурной коррекции при измерении водных растворов более подходящими являются нелинейные функции, нежели режим линейной температурной коррекции. Наиболее важной является нелинейная функция для природных вод, таких как грунтовая вода, поверхностная вода, питьевая вода и сточные воды.

Описываемый режим коррекции определен в стандарте ISO/DIN 7888. Измеренную электропроводность при температуре образца (K_T) корректируют на температуру 25 °C для получения $K_{25^\circ\text{C}}$ с использованием следующего уравнения:

$$K_{25^\circ\text{C}} = f_{25}(T) \cdot K_T \quad (9)$$

$f_{25}(T)$ – это поправочный температурный коэффициент, который используется для приведения значений электропроводности природных вод от температуры образца (T) к стандартной температуре (25 °C). Режим нелинейной коррекции работает в диапазоне температур от 0 °C до 35.9 °C. Все используемые поправочные коэффициенты хранятся в кондуктометрах METTLER TOLEDO и перечислены в Приложении 6.1. Для того чтобы получить результаты для стандартной температуры 20 °C, скорректированный результат необходимо разделить на коэффициент 1.116:

$$K_{20^\circ\text{C}} = \frac{K_{25^\circ\text{C}}}{1.116} \quad (10)$$

2.6.3 Чистая вода

Как показано в Таблице 5, температурный коэффициент чистой воды сильно изменяется. Основная причина состоит в том, что самоионизация молекул воды более зависима от температуры, чем электропроводность, вызванная другими ионами. С учетом того, что в образцах чистой воды практически отсутствуют ионы каких-либо примесей, на значение влияет, главным образом, самоионизация воды. В других образцах концентрация ионов примесей во много раз выше, чем концентрация ионов, образующихся в результате самоионизации воды. Благодаря этому сильная температурная зависимость ослабляется, а зависимость значения становится более линейной.

Точная температурная коррекция в чистой воде – довольно сложная задача. Можно предположить, что электропроводность чистой воды – это сумма электропроводности за счет самоионизации воды и электропроводности, вызванной ионными примесями. На рисунке 9 схематично представлен принцип работы температурной компенсации для чистой воды. Точка 1 – это измеренная при 80 °C электропроводность образца с концентрацией хлорида натрия 100 мкг/л. Кондуктометр вычитает из этого значения собственную электропроводность воды, которая хорошо известна, и получает электропроводность, вызванную хлоридом натрия (точка 2). На следующем этапе кондуктометр пересчитывает электропроводность хлорида натрия при 80 °C в электропроводность хлорида натрия при 25 °C (точка 3).

И наконец, кондуктометр складывает электропроводность воды при 25 °С и электропроводность хлорида натрия при 25 °С, в результате чего получается скорректированная электропроводность образца (точка 4).

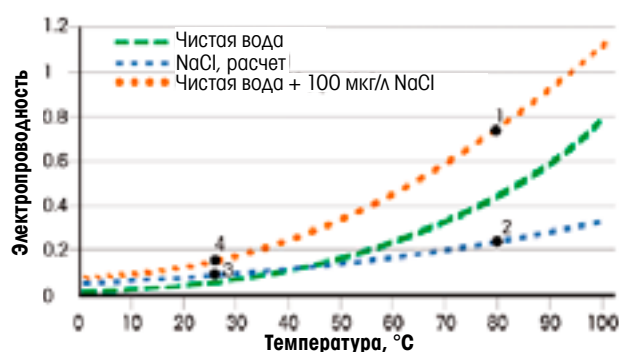


Рис. 9. Схематическое представление принципа работы температурной коррекции для чистой воды с примесью хлорида натрия 100 мкг/л.

Из-за того, что в данном примере взята только одна примесь, показанная коррекция выглядит довольно простой. В реальной ситуации она гораздо сложнее, поскольку существует множество различных примесей в разных концентрациях, и каждая из них имеет собственную температурную зависимость. Для точной температурной коррекции в чистой воде компания METTLER TOLEDO внедрила в свои новейшие кондуктометры уникальный режим коррекции, который основан на алгоритме, разработанном THORNTON, ведущей компанией в области анализа сверхчистой воды, имеющей многолетний успешный опыт работы. Этот так называемый режим «чистая вода» компенсирует значения электропроводности в диапазоне от 0.005 до 5.00 мкСм/см и в диапазоне температур от 0 °С до 50 °С и приводит их к стандартной температуре 25 °С. Когда показание электропроводности превышает 5.00 мкСм/см в режиме чистой воды, этот алгоритм переходит в режим линейной компенсации с $\alpha = 2.00 \text{ } \%/^{\circ}\text{C}$.

2.6.4 Без коррекции

Каждый скорректированный по температуре результат обременен возможными ошибками, вызванными температурной коррекцией. Чем лучше режим температурной коррекции, тем меньше ошибка. Единственный способ исключения этих ошибок состоит в том, чтобы не использовать никакой режим коррекции. Вместо этого необходимо отрегулировать температуру образца так, чтобы она была равна требуемой стандартной температуре, для чего требуется дополнительное оборудование и время.

Некоторые стандарты, такие как USP <645>, запрещают использование методов температурной коррекции, и вместо этого требуют выполнять измерения электропроводности без всякой коррекции. При выполнении измерений в соответствии с такими стандартами, режим температурной коррекции должен быть выключен. В том случае, когда поставленный кондуктометр имеет только режим линейной температурной коррекции, его часто бывает невозможно выключить. Тем не менее, если использовать значение α , равное 0 %/°C, режим линейной температурной коррекции действует так, будто он выключен.

В таблице 6 представлен обзор лабораторных кондуктометров METTLER TOLEDO и поддерживаемых режимов температурной коррекции.

	Без коррекции	Линейная	Нелинейная	Чистая вода
SevenExcellence S700, S470,...	✓	✓	✓	✓
SevenCompact S230				
SevenGo Duo pro SG78	✓	✓	✓	
SevenGo pro S7				
FiveEasy F30, FP30	✓	✓		
FiveGo F3				

Таблица 6. Режимы температурной коррекции, поддерживаемые кондуктометрами METTLER TOLEDO.

2.7 Факторы, препятствующие измерению электропроводности

На измерения электропроводности может влиять несколько факторов; четыре наиболее важных из них обсуждаются в этом разделе.

2.7.1 Растворение газообразных веществ

Помимо твердых и жидких веществ, газообразные вещества могут тоже растворяться в образце и образовывать ионные соединения, которые влияют на измерение электропроводности. Двуокись углерода (CO₂) – это единственный газ в обычном окружающем воздухе, который может оказывать существенное влияние на измерение электропроводности.

В воде растворенная двуокись углерода образует угольную кислоту (H_2CO_3), которая на первом этапе диссоциирует до гидрокарбоната (HCO_3^{2-}), а на втором этапе – до карбоната (CO_3^{2-}) (рис. 10). Равновесие реакции двуокиси углерода сильно смещено в сторону CO_2 , и лишь около 0.2% всех молекул реагирует до угольной кислоты. При стандартных условиях влияние двуокиси углерода может повышать показание электропроводности, в общем, примерно на 1 мкСм/см.

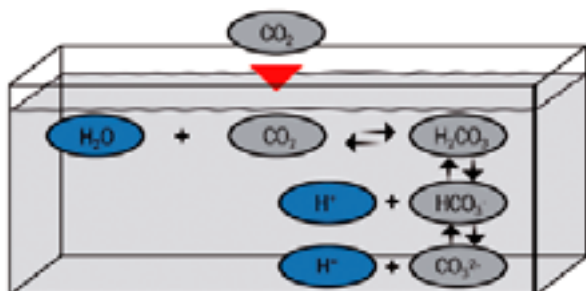


Рис. 10. Диссоциация двуокиси углерода в воде.

При измерениях низкой электропроводности (< 10 мкСм/см) двуокись углерода может сильно влиять на результат. Для получения надежных результатов важно предотвратить контакт образца с воздухом. Этого можно добиться за счет использования проточной ячейки или химически инертных газов, таких как азот или гелий, для защиты поверхности образца (см. раздел 3.4).

2.7.2 Пузырьки воздуха

Даже мельчайший пузырек воздуха, прилипший к поверхности электрода, увеличивает сопротивление образца внутри ячейки и снижает значение электропроводности. Нестабильные сигналы могут указывать на наличие пузырьков воздуха в измерительной ячейке. Перед каждым измерением (а также каждой калибровкой и проверкой) необходимо убедиться в том, что внутри ячейки отсутствуют пузырьки воздуха. Удалить пузырьки воздуха можно постукиванием по датчику или поднятием и опусканием датчика, чтобы их смыть.

Растворенный в холодной воде воздух становится менее растворимым при нагревании. Это может приводить к образованию пузырьков в измерительной ячейке и появлению упомянутых выше проблем.

2.7.3 Покрытие поверхности электрода

Содержащиеся в образце нерастворенные и медленно осаждающиеся твердые вещества могут образовывать покрытие на электродах ячейки электропроводности. Этот слой может стать причиной неудовлетворительного отклика ячейки и неверных показаний. Хорошо известным примером является биологическое обрастание ячейки. Проблемы такого рода предотвращает надлежащая очистка (см. раздел 3.5).

2.7.4 Ошибки, связанные с геометрией – эффекты поля

Активная часть измерения электропроводности в пределах электролита внутри и вокруг ячейки описывается линиями поля. Любое взаимодействие с этими линиями поля влияет на измерение электропроводности. Основным источником помех является стенка или дно сосуда с образцом, если датчик располагается слишком близко к ним. Идеальное место расположения датчика – по центру и на 25 мм выше дна сосуда. Некоторые ячейки электропроводности разработаны с целью минимизации этого отрицательного эффекта. Если все поле находится в пределах измерительной ячейки, то для линий поля нет никаких препятствий и, следовательно, отсутствуют ошибки, связанные с геометрией.

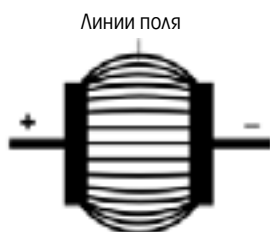


Рис. 11. Линии поля двухполюсной ячейки.

3 Рекомендации

Электропроводность измеряется при решении самых разнообразных прикладных задач. Во второй части данного руководства описан передовой опыт применения этого метода. Сначала приводится общий порядок работы по калибровке, проверке и измерению электропроводности, включая особый случай измерения низкой электропроводности. Затем рассматривается техническое обслуживание и хранение датчиков электропроводности. В последующих разделах подробно описываются наиболее важные режимы работы.

Помимо измерений электропроводности, все кондуктометры МЕТТЛЕР ТОЛЕДО поддерживают дополнительные режимы измерения. В таблице 7 представлен обзор режимов измерения, которые поддерживаются измерительными приборами. В разделе 3.6 подробно описаны измерения общего содержания растворенных веществ (TDS), солености, зольности по методу кондуктометрии и биоэтанола.

	Электропроводность (мкСм/см, мСм/см)	TDS (мг/л, г/л)	Соленость (единицы psu)	Удельное сопротивление (МОм·см)	Зольность по методу кондуктометрии (%)	Биоэтанол (мкСм/м, мСм/м)
SevenExcellence SevenCompact	✓	✓	✓	✓	✓	✓
SevenGo Duo pro Seven2Go pro	✓	✓	✓	✓		
FiveEasy FiveGo	✓	✓	✓			

Таблица 7. Режимы измерения, поддерживаемые кондуктометрами МЕТТЛЕР ТОЛЕДО.

3.1 Калибровка и проверка

Прежде чем выполнять измерение электропроводности, необходимо узнать или определить константу ячейки. Этот коэффициент необходим для пересчета измеряемой проводимости в электропроводность (см. раздел 2.2). Каждая ячейка электропроводности имеет свою собственную константу ячейки. Компания МЕТТЛЕР ТОЛЕДО использует константы ячейки двух типов: номинальные и сертифицированные. Номинальная константа ячейки помогает выбрать правильный датчик. В связи с особенностями процесса производства, константы ячейки имеют широкий допуск, а точность номинальной константы ячейки составляет лишь $\pm 20\%$. Перед измерением необходимо определить точное значение константы ячейки путем так называемой «калибровки». Надежным способом определения константы датчика является измерение стандарта с известным значением электропроводности (см. уравнение 5).

Сертифицированные константы ячейки определяют после процесса изготовления непосредственно на заводе. Их максимальная неопределенность составляет $\pm 2\%$, они достаточно точны и могут использоваться для измерения. Точная константа ячейки указывается в сертификате качества и печатается на кабеле датчика. Для датчиков ISM константа ячейки также записывается на чип датчика.

Датчики электропроводности МЕТТЛЕР ТОЛЕДО InLab 73x, а также InLab 710 и InLab 720 поставляются только с номинальной константой ячейки. Перед измерением электропроводности необходимо определить константу ячейки для этих датчиков путем выполнения калибровки. Датчики InLab 74x и InLab Trace поставляются с сертифицированной константой ячейки, которую определяют после изготовления путем калибровки с прослеживаемостью измерений согласно ASTM и NIST.

Константа ячейки может изменяться со временем. На константу ячейки влияют загрязнения и отложения или физические или химические изменения измерительной ячейки. Перед измерением электропроводности желательно выполнить проверку пригодности константы ячейки. С этой целью измеряют электропроводность стандартного раствора. Показание должно находиться в заданных пределах (например, $\pm 2\%$ электропроводности стандартного раствора).

Таким образом, датчики с номинальной константой ячейки необходимо калибровать перед первым использованием. Для датчиков с известной константой ячейки достаточно проверки. Если измеренное при проверке значение выходит за установленные пределы, датчик необходимо откалибровать повторно.

Стандарты электропроводности

Растворы стандартов электропроводности обеспечивают простой способ калибровки или проверки константы ячейки. Следует учитывать, что растворы стандартов электропроводности более восприимчивы к загрязнению и разбавлению, чем растворы pH-буферов. Буферная емкость стандартов pH стремится противостоять изменению pH и делает их намного более устойчивыми к неправильному обращению. На стандарты электропроводности, напротив, непосредственное влияние оказывает разбавление, загрязнение или воздействие CO₂ при контакте с воздухом. Их значения легко изменяются, особенно у стандартов более низкой электропроводности. Полезные рекомендации относительно обращения с растворами стандартов приведены в разделе 3.2.

Кроме того, даже небольшое изменение температуры может сильно влиять на точность. Во время калибровки или проверки датчика электропроводности необходимо уделить особое внимание установлению точных условий измерения.

Калибровка или проверка должны проводиться при тех же условиях, что и измерение электропроводности (например, перемешивание/отсутствие перемешивания, проточная ячейка) и с использованием стандарта электропроводности в соответствующем диапазоне концентрации. Рекомендуется следующая процедура.

Подготовка

1. Выберите правильную ячейку электропроводности (см. раздел 2.5.4).
2. Подключите датчик к измерительному прибору.

Процедура калибровки/проверки

ВАЖНО!

Всегда используйте свежие стандартные растворы.

1. Тщательно промойте датчик и сосуд, в котором будет находиться стандартный раствор, несколько раз ополосните деионизированной водой для удаления всех загрязнений, а затем стряхните все оставшиеся капли.
2. Промойте датчик и сосуд небольшим количеством стандартного раствора и слейте его.
3. Залейте в сосуд свежий стандартный раствор.
4. Погрузите датчик в стандартный раствор. Измерительная ячейка и отверстия для выпуска воздуха сбоку некоторых датчиков должны быть полностью погружены в раствор.
5. Удалите все пузырьки воздуха перемешиванием раствора или постукиванием по датчику.
6. Калибровка. Выполните калибровку датчика в соответствии с руководством по эксплуатации.

Измерительный прибор автоматически рассчитывает новую константу ячейки.

Проверка. Существует два способа выполнения проверки. Один из них состоит в использовании режима без температурной коррекции и сравнении показаний с тем значением электропроводности стандартного раствора при измеренной температуре, которое указано на флаконе или в сертификате качества стандартного раствора. Второй способ заключается в использовании режима линейной температурной коррекции. Необходимые значения стандартных растворов приведены в Приложении 6.2. Показания можно непосредственно сравнивать со значением для сертифицированного стандартного раствора.

Перемешивание может помочь быстрее получить результат, но оно не должно создавать никаких пузырьков.

7. Слейте все использованные стандартные растворы. Никогда не сливайте стандарты обратно в оригинальный флакон.

3.2 Советы по использованию стандартных растворов

МЕТТЛЕР ТОЛЕДО предлагает полный набор стандартных растворов и гарантирует качество невскрытых флаконов в течение двух лет с даты изготовления. Срок годности можно найти на этикетке после надписи «Lot, Exp.:» (партия, срок годности) или «Unopened storage until:» (срок хранения невскрытого флакона до...). Гарантийный срок действует до последнего дня указанного месяца. Ни при каких условиях качество стандартного раствора не гарантируется после истечения срока годности. Подробный протокол испытаний можно найти на сайте www.mt.com/buffer. Для этого необходимо ввести номер партии, указанный на флаконе.

Из-за различных обстоятельств, которые мы не в силах контролировать, гарантируется только качество стандартного раствора в невскрытом флаконе в течение двух лет с даты изготовления. Следующие советы представляют собой руководство по оптимизации пригодности стандартного раствора для использования в лаборатории. Эти простые рекомендации помогут обеспечить точность измерений при работе со стандартным раствором.

Обязательным требованием является надлежащее обслуживание ячейки, кабеля и измерительного прибора.

- Нельзя использовать стандартные растворы с истекшим сроком годности или с возможным загрязнением.
- После истечения срока годности флаконы стандартных растворов необходимо заменять новыми.
- На флаконе стандартного раствора следует указать дату первого вскрытия.
- Стандартные растворы никогда не следует разбавлять или смешивать со стандартными растворами других производителей.
- Взятый для измерения стандартный раствор нужно использовать без промедления и никогда не сливать обратно в оригинальный флакон.
- Флаконы со стандартными растворами всегда должны храниться закрытыми для предотвращения загрязнения растворов.
- Стандартные растворы должны храниться при нормальной окружающей температуре в защищенном от прямых солнечных лучей месте.

3.3 Измерение

Прежде чем выполнять измерение электропроводности, необходимо определить константу ячейки (см. раздел 3.1). Если перед измерением была выполнена калибровка, то значение константы ячейки уже сохранено в измерительном приборе. Датчики ISM хранят константу ячейки непосредственно на чипе датчика. При подключении датчика ISM эта константа ячейки передается непосредственно в измерительный прибор. При использовании датчика, в котором не применяется технология ISM, константу ячейки нужно ввести в измерительный прибор вручную.

Процедура измерения

1. Тщательно промойте датчик и сосуд, в котором будет находиться раствор образца, несколько раз ополосните деионизированной водой для удаления всех загрязнений, а затем стряхните все оставшиеся капли.
 2. Промойте датчик и сосуд раствором образца два или три раза и слейте его.
 3. Залейте в сосуд свежий раствор образца.
 4. Погрузите датчик в раствор образца. Измерительная ячейка и отверстия для выпуска воздуха сбоку некоторых датчиков должны быть полностью погружены в раствор.
 5. Удалите все пузырьки воздуха перемешиванием раствора или постукиванием по датчику.
 6. Выполните измерение электропроводности в соответствии с руководством по эксплуатации.
- Перемешивание может помочь быстрее получить результат, но оно не должно создавать никаких пузырьков. Если включен режим температурной компенсации, показание электропроводности будет сразу рассчитываться на заданную стандартную температуру.

3.4 Измерения низкой электропроводности

Для измерений образцов с электропроводностью ниже 10 мкСм/см требуется специальная процедура. Как отмечалось в разделе 2.7.1, на измерение электропроводности на таком низком уровне сильно влияет двуокись углерода из окружающей атмосферы. Для получения надежных результатов ниже 10 мкСм/см рекомендуются два следующих подхода.

Инертный газ

Образец защищают инертным газовым слоем азота или гелия для предотвращения загрязнения из атмосферы. Это позволяет использовать обычные погружные ячейки для измерения образцов в диапазоне от 1 до 10 мкСм/см.

Проточная ячейка

Закрытая система, подобная проточной ячейке, позволяет полностью исключить влияние двуокиси углерода. Это лучший метод для измерения образцов с электропроводностью менее 10 мкСм/см. В то же время, таким же образом можно измерять образцы и с более высокой электропроводностью.

Для не находящихся под давлением образцов проточные ячейки можно использовать с перистальтическим или мембранным насосом, при условии, что они представляют собой полностью герметичные системы. При использовании насосов другого типа образец или стандарт вступает в контакт с насосом, что может привести к загрязнению и неверным показаниям. Поток образца или стандартов не должен содержать никаких пузырьков воздуха.

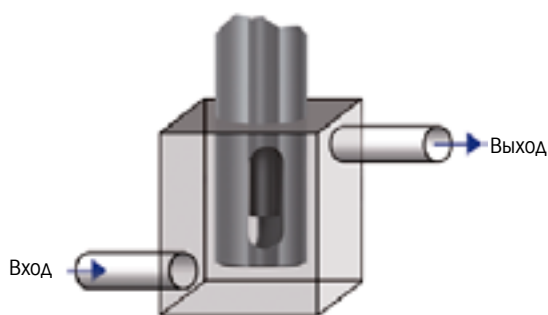


Рис. 12. Схематическое изображение проточной ячейки.

Загрязнение одного образца другим или загрязнение образца калибровочным стандартом может стать причиной неверных показаний. Предотвратить это помогает промывка между измерениями.

Для уменьшения объема образца или стандартного раствора, использующегося на промывку, ячейку и трубки в промежутке можно промывать деионизированной водой. Рекомендуется следующий порядок действий.

1. Тщательно промыть деионизированной водой (рекомендуется большой расход).
2. Промыть образцом или стандартом.
3. Измерить образец или калибровочный стандарт.
4. Вновь повторить пункт 1.

МЕТТЛЕР ТОЛЕДО предлагает сертифицированные стандартные растворы с электропроводностью 10 мкСм/см и ниже. Эти стандарты предназначены только для проверки показаний при измерении низкой электропроводности, поскольку они восприимчивы к неправильному обращению. Для наилучшей точности калибровок низкой электропроводности следует использовать стандарт 84 мкСм/см. Однородная линейность измерительных систем МЕТТЛЕР ТОЛЕДО между 84 мкСм/см и низкими значениями электропроводности обеспечивает более высокую точность по сравнению с той, которую обычно получают при использовании стандартных растворов с электропроводностью ниже 84 мкСм/см.

3.5 Техническое обслуживание и хранение

Датчики электропроводности не требуют большого технического обслуживания, однако есть несколько моментов, на которые следует обращать внимание. Наиболее важным моментом является обеспечение чистоты ячейки. Датчик следует промывать деионизированной водой после каждого измерения. Если датчик находился в несмешивающемся с водой образце, его необходимо очистить с использованием смешивающегося с водой растворителя, например, этанола или ацетона, а затем тщательно промыть деионизированной водой. Если внутри измерительной ячейки накапливаются твердые вещества, осторожно удалите их ватной палочкой, смоченной в растворе моющего средства, а затем промойте датчик деионизированной водой (осторожно! датчики с поляризованными электродами нельзя очищать механически, поскольку это может их повредить).

Очищенные датчики электропроводности должны храниться следующим образом.

Кратковременное хранение (< 1 суток): в сухом месте или в деионизированной воде.

Длительное хранение (> 1 суток): в сухом месте.

Убедитесь в том, что со всех разъемов удалена влага и грязь.

В противоположность другим электрохимическим датчикам, таким как датчики pH, датчики электропроводности не стареют. Следовательно, срок службы датчика электропроводности полностью зависит от обращения с ним. Необходимо всегда учитывать следующие три момента.

1. Для предотвращения повреждения измерительного прибора электростатическим зарядом не прикасайтесь к измерительной ячейке датчика. Всегда отсоединяйте датчик от измерительного прибора перед очисткой.
2. Не используйте агрессивные химические вещества или абразивные материалы для очистки.
3. Не используйте датчик за пределами рекомендованного диапазона температур. Это может нанести датчику невосстановимое повреждение.

3.6 Специфические режимы работы

3.6.1 Общее содержание растворенных веществ

Общее содержание растворенных веществ (TDS) соответствует общей массе твердых веществ (катионов, анионов и недиссоциированных растворенных веществ) в одном литре воды (мг/л). Этот параметр часто используется для анализа воды в различных областях, например, в целлюлозно-бумажной промышленности, градирнях, промышленных котлах и при проверке условий окружающей среды.

Традиционным способом определения общего содержания растворенных веществ является гравиметрический метод. Определенный объем образца досуха выпаривают в строго определенных лабораторных условиях и взвешивают оставшийся после выпаривания остаток. В целом, это самый лучший метод, но он отнимает очень много времени.

Электропроводность предлагает более быструю и простую альтернативу для определения общего содержания растворенных веществ. Показание электропроводности можно преобразовать в общее содержание растворенных веществ путем умножения на коэффициент TDS (TDS-фактор). Для получения надежных результатов необходимо обратить внимание на два важных момента.

- Электропроводность вызывают только те твердые вещества, которые порождают ионы при растворении в воде. Твердые вещества, которые не производят ионы, не влияют на электропроводность, но влияют на истинное значение TDS раствора. Это можно проиллюстрировать на примере двух чашек кофе, одна – с сахаром, другая – без сахара. Электропроводность обоих растворов одинакова, но общее содержание растворенных веществ в кофе с сахаром примерно в 500 раз больше.
- Равные по массе разные ионные твердые вещества приводят к разным значениям электропроводности.

Соль	Эквивалентная электропроводность	Коэффициент TDS
NaCl	1 мг/л TDS = 2.04 мкСм/см	0.49
Na ₂ SO ₄	1 мг/л TDS = 1.49 мкСм/см	0.67
CaSO ₄	1 мг/л TDS = 1.36 мкСм/см	0.74
NaHCO ₃	1 мг/л TDS = 1.06 мкСм/см	0.91

Таблица 8. Эквивалентная электропроводность и коэффициент TDS различных солей.

По этим двум причинам надежные измерения общего содержания растворенных веществ с использованием кондуктометра возможны только в тех случаях, когда основная часть растворенных твердых веществ является ионными соединениями. Это относится к природной воде и очищенной воде. Кроме того, измерения общего содержания растворенных веществ точны лишь до тех пор, пока состав образцов изменяется незначительно.

Наиболее трудным этапом измерения общего содержания растворенных веществ с использованием кондуктометра является определение применяемого коэффициента TDS. Для этого существуют различные подходы.

- Выполняют калибровку с использованием стандарта с известным значением TDS или образца, для которого значение TDS было определено гравиметрическим методом. Рассчитывают коэффициент TDS по следующей формуле:

$$TDS_{factor} = \frac{TDS}{\kappa_{25}} \quad (11)$$

Измеряемую электропроводность (в мкСм/см) корректируют на 25 °C с использованием режима температурной коррекции.

- Исходят из предположения о том, что электропроводность вызвана единственной солью. Как правило, для расчета TDS используется коэффициент TDS, который основан на эквивалентной электропроводности хлорида калия (KCl) или хлорида натрия (NaCl) (см. Приложение 6.3).
- Коэффициент TDS для природной воды обычно лежит в диапазоне от 0.55 до 0.70. Для этих образцов часто используют коэффициент TDS, равный 0.65.

Измерения общего содержания растворенных веществ выполняют таким же образом, как и измерение электропроводности. Измерительный прибор корректирует показания на стандартную температуру в соответствии с выбранным режимом температурной коррекции. Затем измерительный прибор рассчитывает TDS по следующей формуле:

$$TDS (mg / L) = TDS_{factor} \times \kappa_{25} \quad (12)$$

Коэффициент TDS является дополнительным источником ошибки. Следовательно, ошибка определения TDS выше, чем ошибка определения электропроводности. Как правило, эта ошибка составляет менее 15%.

3.6.2 Измерения концентрации

В бинарных растворах (один электролит и вода) электропроводность можно использовать для измерения концентрации электролита, так как электропроводность прямо пропорциональна концентрации. Каждый электролит имеет уникальную кривую электропроводности (рис. 13). Для большинства электролитов кривая электропроводности возрастает, достигает максимума, а затем начинает снижаться. Электропроводность можно измерять на возрастающей или снижающейся части этой кривой. Электропроводность нельзя использовать для измерения концентрации в области рядом с пиком кривой, поскольку два различных значения концентрации имеют одну и ту же электропроводность.

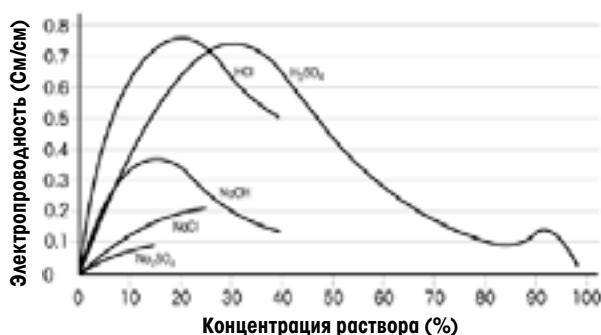


Рис. 13. Кривые зависимости электропроводности от концентрации для различных электролитов.

Для измерений концентрации должна быть известна зависимость электропроводности раствора от концентрации соответствующего электролита. Эти данные можно взять из литературы или из лабораторных измерений. Рекомендуется выполнять калибровку и измерения при постоянной температуре, поскольку форма кривой изменяется в зависимости от температуры. В интересующем диапазоне концентраций должно быть поддающееся измерению изменение электропроводности, а электропроводность в этом диапазоне должна возрастать или уменьшаться (рис. 14). Для каждой измеряемой области необходимо отдельно определить наклон и отрезок, отсекаемый на координатной оси.

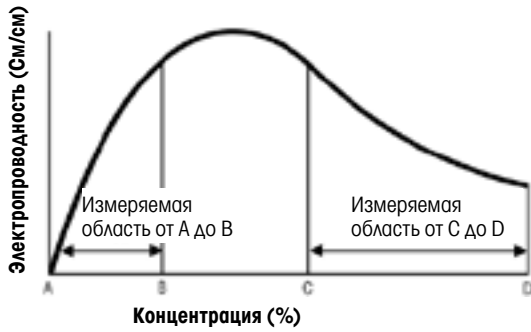


Рис. 14. Кривая зависимости электропроводности от концентрации для NaOH с измеряемыми областями.

Для измерений концентрации необходимо заранее выполнить калибровку по двум или более стандартам известной концентрации. В данном руководстве описывается только калибровка по двум точкам. На первом этапе измеряют электропроводность двух стандартных растворов с известной концентрацией. Затем рассчитывают наклон (уравнение 13) и отрезок, отсекаемый на координатной оси (уравнение 14) по следующим уравнениям:

$$m = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \quad (13)$$

$$b = y_1 - m \times x_1 \quad (14)$$

m = наклон

y_1, y_2 = электропроводность стандартов 1 и 2

x_1, x_2 = концентрация стандартов 1 и 2

b = отрезок, отсекаемый на координатной оси

На втором этапе измеряют электропроводность образца и рассчитывают концентрацию по следующему уравнению:

$$x = \frac{(y - b)}{m} \quad (15)$$

y = электропроводность образца

x = концентрация образца

3.6.3 Соленость

Соленость (S) – это безразмерная характеристика, соответствующая массе растворенных солей в морской воде. Существует несколько различных определений солености. Обычно используется определение ЮНЕСКО 1978 года. Несмотря на то, что соленость является безразмерной величиной, часто используют единицы psu (практические единицы солености). Соленость рассчитывают из эмпирического соотношения между образцом морской воды и раствором KCl (32,4356 г/кг) при температуре 15 °C и стандартном атмосферном давлении. Если отношение двух показаний электропроводности равно единице, то соленость равна точно 35. Иными словами, 1 практическая единица солености (psu) равна содержанию соли 1 г/л. Эта формула довольно сложная (уравнение 16), но все расчеты производит измерительный прибор. При выборе режима «соленость» кондуктометр выполняет измерения так же, как и измерения электропроводности.

$$S = \sum_{j=0}^5 a_j R_T^{j/2} - \frac{(T-15)}{1+k(T-15)} \sum_{j=0}^5 b_j R_T^{j/2} \quad (16)$$

$$R_T = \frac{R_{\text{sample}}(T)}{R_{\text{KCl}}(T)}$$

$a_0 = 0.0080$	$b_0 = 0.0005$	$k = 0.00162$
$a_1 = -0.1692$	$b_1 = -0.0056$	
$a_2 = 25.3851$	$b_2 = -0.0066$	
$a_3 = 14.0941$	$b_3 = -0.0375$	
$a_4 = -7.0261$	$b_4 = 0.0636$	
$a_5 = 2.7081$	$b_5 = -0.0144$	

Иногда по-прежнему используют более старое определение, шкалу солёности природной морской воды (ЮНЕСКО 1966 г.). Солёность образца S_{ppt} в ppt (частей на тысячу) рассчитывают по следующей формуле для температуры $T = 15\text{ °C}$ и стандартного атмосферного давления:

$$S_{ppt} = -0.00996 + 28.2929729R + 12.800332R^2 - 10.678469R^3 + 5.984534R^4 - 1.329111R^5 \quad (17)$$

$R = K_{\text{sample}} / K$ при $T = 15\text{ °C}$

K_{sample} = электропроводность образца

$K = 42.914\text{ мСм/см}$ (электропроводность Копенгагенского Стандарта морской воды)

Если электропроводность измеряют не при 15 °C , то для температуры $10\text{ °C} < T < 31\text{ °C}$ можно использовать уравнение 18:

$$R = R_T + 10^{-4} R_T (R_T - 1) (T - 15) (96.7 - 72.9 R_T + 37.3 R_T^2 - (0.63 + 0.21 R_T^2) (T - 15)) \quad (18)$$

$R_T = K_{\text{sample}}(T) / K(T)$

3.6.4 Сверхчистая вода

Вода – это наиболее часто используемое сырье для производства фармацевтической продукции. Для такой воды фармакопеи устанавливают определенные требования качества, соответствие которым должны продемонстрировать производители фармацевтической продукции. Одним из основных параметров является электропроводность, которая позволяет контролировать все ионные примеси. В зависимости от страны и необходимого качества воды, требования немного различаются.

Наиболее важными фармакопеями являются:

Фармакопея США:	USP
Европейская фармакопея:	EP
Японская фармакопея:	JP
Китайская фармакопея:	ChP
Индийская фармакопея:	IP

Со временем была частично принята гармонизация требований фармакопей, но различия все еще остаются. В таблице 10 представлен обзор требований к электропроводности для двух различных категорий качества воды.

Электропроводность (мкСм/см при 25 °C)	USP	EP	JP	ChP	IP
Очищенная вода	1.3 мкСм/см (3 этап)	5.1 мкСм/см (1 этап)	неавтономно: 1.3 мкСм/см автономно: 2.1 мкСм/см	5.1 мкСм/см (1 этап)	1.3 мкСм/см (3 этап)
Вода для инъекций	1.3 мкСм/см (3 этап)	1.3 мкСм/см (3 этап)	неавтономно: 1.3 мкСм/см автономно: 2.1 мкСм/см	1.3 мкСм/см (3 этап)	1.3 мкСм/см (3 этап)

Таблица 10. Обзор пределов электропроводности, указанных в различных фармакопеях.

Требования к измерительному прибору	
Характеристика	Требования USP, EP, JP, ChP и IP
Датчик электропроводности и точность константы ячейки	Константа ячейки должна быть известна с точностью $\pm 2\%$. Проверка: - Прямой метод. Использование раствора известной электропроводности (сертифицированный стандарт электропроводности). - Косвенный метод. Сравнение с ячейкой с известной или сертифицированной константой ячейки.
Материал электрода	Пригодный материал
Калибровка кондуктометра	Ячейку электропроводности заменяют резистором, сертифицированным NIST (или равноправным национальным органом). Показание должно соответствовать указанному значению с точностью до $\pm 0.1\%$.
Разрешающая способность прибора	0.1 мкСм/см
Точность прибора (при 1.3 мкСм/см)	0.1 мкСм/см
Температурная компенсация	Нет
Точность температуры	$\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$

Таблица 11. Требования к кондуктометру.

Наиболее широко распространенным испытанием является трехэтапный метод в соответствии с USP <645>, который подробно описан в следующем разделе.

Трехэтапный метод в соответствии с USP <645>

Этот метод состоит из трех этапов различных измерений. Испытание прекращается после первого пройденного этапа. Если не пройдены все три этапа, значит, вода не соответствует требованиям. Общие требования к кондуктометру приведены в таблице 11.

ВАЖНО! Необходимо выключить режим температурной коррекции.

Этап 1

Измерить электропроводность и температуру без температурной компенсации. Измерение можно выполнять как неавтономно (с использованием проточной ячейки), так и автономно (с использованием бутылки для отбора проб). Округлить температуру вниз до ближайшего интервала 5 °C. Найти предельное значение на этапе 1 для этой температуры (см. Таблицу 12). Если измеренная электропроводность не больше, чем предельное значение в таблице, значит, вода соответствует требованиям USP <645>. Если электропроводность больше, чем табличное значение, следует перейти к этапу 2.

Требования USP <645> на этапе 1			
Для измерений электропроводности без температурной компенсации			
Температура (°C)	Максимальная электропроводность (мкСм/см)	Температура (°C)	Максимальная электропроводность (мкСм/см)
0	0.6	55	2.1
5	0.8	60	2.2
10	0.9	65	2.4
15	1.0	70	2.5
20	1.1	75	2.7
25	1.3	80	2.7
30	1.4	85	2.7
35	1.5	90	2.7
40	1.7	95	2.9
45	1.8	100	3.1
50	1.9		

Таблица 12. Максимальные пределы электропроводности на этапе 1.

Этап 2

Отрегулировать температуру образца на 25 ± 1 °С и встряхивать или перемешивать до тех пор, пока электропроводность не прекратит увеличиваться, и не установится равновесие с окружающим воздухом. Показание не должно превышать 2.1 мкСм/см.

Этап 3

Добавить насыщенный раствор KCl (0.3 мл раствора на 100 мл образца) к образцу с этапа 2 и измерить значение pH. Показание электропроводности на этапе 2 не должно превышать допустимую электропроводность для этого значения pH (см. Таблицу 13).

Требования USP <645> к pH и электропроводности на этапе 3	
pH	Максимальная электропроводность (мкСм/см)
5.0	4.7
5.1	4.1
5.2	3.6
5.3	3.3
5.4	3.0
5.5	2.8
5.6	2.6
5.7	2.5
5.8	2.4
5.9	2.4
6.0	2.4
6.1	2.4
6.2	2.5
6.3	2.4
6.4	2.3
6.5	2.2
6.6	2.1
6.7	2.6
6.8	3.1
6.9	3.8
7.0	4.6

Таблица 13. Максимальные пределы электропроводности на этапе 3.

3.6.5 Удельное сопротивление

В случаях измерения низкой электропроводности, таких как проверка сверхчистой воды или органических растворителей, предпочтительнее измерять значение удельного сопротивления, а не электропроводности.

Удельное сопротивление – это величина, обратная электропроводности (уравнение 19).

Электропроводность чистой воды составляет 0.055 мкСм/см, что соответствует удельному сопротивлению 18.18 МОм·см.

$$\rho = \frac{1}{\kappa} \quad (19)$$

ρ = удельное сопротивление [МОм·см]

3.6.6 Зольность по методу кондуктометрии

Содержание золы – это важный параметр качества для сахара и его предшествующих продуктов, использующийся для количественной оценки содержания неорганических примесей. После сжигания продуктов сахарного производства при 550 °C взвешивают твердый остаток и рассчитывают содержание золы. Так же, как и в случае измерений общего содержания растворенных веществ, электропроводность является быстрой альтернативой для оценки содержания золы. Если содержание золы определяют по электропроводности, то ее называют «зольность по методу кондуктометрии». Международный комитет по общепринятым методам анализа сахара (ICUMSA) установил два стандарта для определения зольности по методу кондуктометрии. Определенное количество образца сахара растворяют в определенном количестве воды с известной электропроводностью. Затем измеряют электропроводность раствора. Температура раствора должна быть в пределах от 15 °C до 25 °C. Измерительные приборы SevenExcellence и SevenCompact поддерживают специализированный режим «зольность по методу кондуктометрии», который непосредственно предоставляет результат, выраженный в процентах. При использовании других измерительных приборов результат можно рассчитать по следующим формулам:

- ICUMSA GS2/3-17 для очищенных продуктов сахарного производства.

Растворить 28 г образца в 100 г деионизированной воды с известной электропроводностью. Рассчитать зольность по методу кондуктометрии с использованием следующей формулы:

$$\%(\text{m/m}) = 0.006 \times \left(\frac{\kappa_1}{1 + 0.026 \times (T - 20)} \right) - 0.35 \times \left(\frac{\kappa_2}{1 + 0.026 \times (T - 20)} \right) \times K \quad (20)$$

- ICUMSA GS 1/3/4/7-13 для нерафинированного сахара, сахара-сырца, сахарного сиропа и патоки. Растворить 5 г образца в 100 мл деионизированной воды с известной электропроводностью. Рассчитать зольность по методу кондуктометрии с использованием следующей формулы:

$$\%(\text{м/л}) = 0.0018 \times \left(\frac{K_1}{1 + 0.023 \times (T - 20)} \right) - \left(\frac{K_2}{1 + 0.023 \times (T - 20)} \right) \times K \quad (21)$$

K_1 = электропроводность раствора в мкСм/см

K_2 = электропроводность используемой деионизированной воды в мкСм/см

T = температура в °C (должна быть в пределах от 15 °C до 25 °C)

K = константа ячейки

3.6.7 Биоэтанол

Биоэтанол может содержать незначительное количество ионных примесей. Эти примеси повышают риск коррозии, которая может привести к повреждению двигателя, когда биоэтанол используется в качестве топлива или как часть топливной смеси. Электропроводность – это неспецифический суммарный параметр, связанный с концентрацией и подвижностью всех ионов в растворе. Чем выше электропроводность, тем больше содержание корродирующих ионов в топливе. Для такого определения требуется недорогое и простое в использовании оборудование. Таким образом, электропроводность – это ключевой показатель качества биоэтанола.

Важным стандартом для измерений электропроводности в биоэтаноле является стандарт NBR 10547 (Топливный этанол. Определение электропроводности), установленный Бразильской ассоциацией технических норм и стандартов (ABNT). Для измерения электропроводности в соответствии с этим стандартом необходимо учесть следующие моменты.

Оборудование:

- Кондуктометр с минимальной разрешающей способностью 1 мкСм/м (0.01 мкСм/см).
- Платиновая ячейка электропроводности с константой ячейки $0.10 \pm 0.02 \text{ см}^{-1}$, включая встроенный или внешний датчик температуры с разрешающей способностью 0.1 °C.

- Термостат для регулирования температуры образца 25 ± 0.1 °C.
- Сертифицированный стандарт электропроводности с электропроводностью 500 мкСм/м (5 мкСм/см) или меньше.
- Сосуд для образца, изготовленный из стекла, пластмассы или нержавеющей стали.

Калибровка:

Для калибровки необходимо выключить режим температурной коррекции кондуктометра. Температуру стандартного образца установить на 25 °C с помощью термостата. Раствор тщательно перемешать для достижения температурного равновесия. Прекратить перемешивание и через две минуты снять показание электропроводности. Температура образца должна быть равна 25 ± 0.5 °C. Полученная константа ячейки должна быть в пределах от 0.08 до 0.12 см⁻¹.

Измерение:

Для выполнения измерения есть два варианта:

- Установить температуру образца на 25 ± 0.5 °C.
- Использовать режим температурной коррекции с поправочным температурным коэффициентом 2.2 %/°C.

Тщательно перемешать образец до достижения однородной температуры. Прекратить перемешивание и через две минуты снять показание электропроводности. Результат соответствует установленным требованиям, если электропроводность меньше или равна 500 мкСм/м (5 мкСм/см).

4 Часто задаваемые вопросы

Как выбрать правильный датчик?

Проверка следующих трех критериев поможет вам выбрать правильный датчик.

1. Химическая стойкость. Не должно быть никаких химических реакций между материалом датчика и образцом.
2. Тип конструкции.

Двухполюсный датчик: лучший выбор для измерений низкой электропроводности.

Четырехполюсный датчик: лучший выбор для измерений средней и высокой электропроводности.

3. Константа ячейки. Используйте датчик с низкой константой ячейки ($0.01-0.1 \text{ см}^{-1}$) для измерений низкой электропроводности и датчик с более высокой константой ячейки ($0.5-1.0 \text{ см}^{-1}$) для измерений средней и высокой электропроводности.

На сайте www.electrodes.net вы найдете всю необходимую информацию о датчиках METTLER TOLEDO.

В чем заключается различие между номинальной и сертифицированной константой ячейки?

Константа ячейки может значительно различаться в связи с особенностями процесса производства.

Номинальная константа ячейки имеет точность всего лишь $\pm 20\%$ и помогает вам выбрать правильный датчик. Она слишком неточна и не может использоваться для измерений электропроводности. Датчики с номинальной константой ячейки необходимо калибровать перед использованием.

Сертифицированные константы ячейки определяют после процесса изготовления непосредственно на заводе с прослеживаемостью измерений согласно ASTM и NIST. Их максимальная неопределенность составляет $\pm 2\%$, они достаточно точны и могут использоваться для измерения. Сертифицированная константа ячейки указывается в сертификате качества, печатается на кабеле датчика и записывается на чип датчика ISM.

Когда необходимо выполнять калибровку или проверку?

Если точная константа ячейки неизвестна, то необходимо выполнить калибровку. Если точная константа ячейки известна, то достаточно проверки. Это распространяется на датчики с сертифицированной константой ячейки или на датчики, которые калибровались ранее.

Какой режим температурной коррекции следует использовать?

В зависимости от измеряемого образца, следует использовать разные режимы температурной коррекции.

Линейная: Растворы со средней и высокой электропроводностью (используйте соответствующее значение).

Нелинейная: Природная вода.

Чистая вода: Сверхчистая вода.

Без коррекции: Образцы с регулируемой температурой, измерения электропроводности в соответствии с некоторыми стандартами (например, USP <645>).

Нужно ли перемешивать образец для измерения электропроводности?

В неразмешанных растворах возможен дрейф показаний. В целом, измерения электропроводности предпочтительно выполнять в перемешанных образцах. Исключением являются образцы с низкой электропроводностью, перемешивание которых может повысить вероятность контакта с воздухом и загрязнения двуокисью углерода.

ВАЖНО! Используйте одинаковые условия перемешивания как для калибровки или проверки, так и для измерения.

Как очищать датчик электропроводности?

Датчик необходимо промывать деионизированной водой после каждого измерения. Если датчик находился в несмешивающемся с водой образце, его необходимо очистить с использованием смешивающегося с водой растворителя, например, этанола или ацетона, а затем тщательно промыть деионизированной водой. Если внутри измерительной ячейки накапливаются твердые вещества, осторожно удалите их ватной палочкой, смоченной в растворе моющего средства, а затем промойте датчик деионизированной водой (осторожно! датчики с поляризованными электродами нельзя очищать механически, поскольку это может их повредить).

Как хранить датчик электропроводности?

Очищенные датчики электропроводности должны храниться следующим образом.

Кратковременное хранение (< 1 суток): в сухом месте или в деионизированной воде.

Длительное хранение (> 1 суток): в сухом месте.

Каков срок годности сертифицированных стандартов электропроводности?

МЕТТЛЕР ТОЛЕДО гарантирует качество невскрытых стандартных растворов в течение двух лет с даты изготовления. Стандарты со значением электропроводности ниже, чем 100 мкСм/см, имеют более короткий гарантийный срок хранения (84 мкСм/см – 1 год; 10 мкСм/см – 6 месяцев). Срок годности указывается на этикетке. Гарантийный срок действует до последнего дня указанного месяца.

Каков предполагаемый срок службы датчика с сертифицированной константой ячейки?

Датчики электропроводности не стареют, в отличие от pH-электродов. Их срок службы не ограничен, если только измерительная ячейка не подвергается воздействию агрессивных химических веществ, неправильному обращению, механическому повреждению или загрязнению. Срок службы зависит, главным образом, от использования и обращения с датчиком. Надлежащая очистка и хранение продлевают срок службы датчика.

Можно ли измерять электропроводность в неводных растворах?

Да, это возможно. Органические вещества тоже могут диссоциировать. Органические соединения, такие как бензол, спирты и нефтепродукты, как правило, имеют очень низкую электропроводность. Следует понимать, что повышение электропроводности может указывать на увеличение ионного загрязнения и/или увеличение содержания воды, которая предоставляет возможность для усиления диссоциации. Оборудование МЕТТЛЕР ТОЛЕДО для измерения электропроводности предназначено, в основном, для водных образцов или неводных образцов с низким содержанием воды. Перед измерением неводных образцов, сначала проверьте стойкость материала датчика.

5 Глоссарий

Переменный ток (AC)	Поток электрических зарядов, который периодически меняет направление на противоположное.
Анион	Отрицательно заряженный ион.
Калибровка	Эмпирическое определение константы ячейки путем измерения стандартного раствора.
Катион	Положительно заряженный ион.
Константа ячейки K [см ⁻¹]	Теоретически, $K = l / A$. Отношение расстояния между электродами (l) к эффективной площади поперечного сечения электролита между полюсами (A). Константа ячейки используется для преобразования проводимости в электропроводность и определяется путем калибровки. Разница между теоретической и реальной константой ячейки вызвана линиями поля.
Проводимость G [См]	Способность материала проводить электричество. Величина, обратная электрическому сопротивлению.
Электропроводность k [мкСм/см]	Проводимость для стандартизированной ячейки. Для получения электропроводности измеренная проводимость умножается на константу ячейки ($k = G \cdot K$).
Постоянный ток (DC)	Поток электрических зарядов только в одном направлении.
Электрод	Синоним для полюса.
Электролит	Водный раствор кислот, оснований или солей, который способен проводить электричество.
Эффекты поля	Часть поля измерения, которая выходит за пределы геометрического пространства измерительной ячейки. Если что-либо создает помехи для линий поля (например, стенка лабораторного стакана), это влияет на результат измерения.
Загрязнение	Образование студенистого слоя, коллоидных масс или рост бактерий в измерительной ячейке. Эти отложения отрицательно влияют на показание электропроводности.

Ион	Атом или молекула с положительным (катион) или отрицательным (анион) электрическим зарядом, который является результатом потери или приобретения электронов.
Неопределенность измерения	Диапазон возможных значений, в пределах которого лежит истинное значение измерения при определенной вероятности.
Измерительная ячейка	2 или 4 полюса вместе называются измерительной ячейкой.
Поляризация	Приложение электрического тока к электродам в растворе может приводить к накоплению ионных соединений вблизи поверхностей электродов. Таким образом, на поверхности электрода возникает поляризационное сопротивление, которое может приводить к неверным результатам.
Полюс	Один из 2 или 4 полюсов, к которым прикладывается ток для измерения электропроводности. Полюс непосредственно контактирует с раствором образца и образует измерительную ячейку вместе с другими полюсами. Полюс также называют электродом.
Сертификат качества	Сертификат, удостоверяющий, что система или ее части соответствуют необходимому уровню качества в пределах согласованных допусков, и что прослеживаемость гарантирована на протяжении всего процесса производства.
Стандартная температура	Измерения электропроводности сильно зависят от температуры. Измеренные значения пересчитываются на стандартную температуру (обычно 20 °C или 25 °C) с использованием режима температурной коррекции. Это делает результаты сравнимыми.
Сопротивление Ω [Ом]	Свойство проводника противостоять протеканию через него электрического тока.

Удельное сопротивление ρ [МОм·см]	Величина, обратная электропроводности ($\rho = 1/\kappa$). Иногда при измерениях в сверхчистой воде и органических растворителях с низкой электропроводностью предпочтительнее измерять значение удельного сопротивления, а не электропроводности.
Соленость	Концентрация растворимого минерала (в основном, солей щелочных металлов или магния) в воде.
Стандартный раствор	Раствор, содержащий точно известное количество вещества, или, в данном случае, имеющий точно известную электропроводность.
TDS [мг/л]	Общее содержание растворенных веществ (TDS) – это мера количества всех растворенных нелетучих веществ, содержащихся в жидкости, которая обычно выражается в мг/л или ppm.
Режим температурной коррекции	Метод, использующийся для пересчета измеренного значения на необходимую стандартную температуру в соответствии с предварительно выбранным уравнением. При этом нет необходимости в регулировке температуры образца.
Проверка	Проверка показания электропроводности путем выполнения измерения в стандартном растворе.

6 Приложение

6.1 Поправочные температурные коэффициенты f_{25} для нелинейной коррекции

°C	.0	.1	.2	.3	.4	.5	.6	.7	.8	.9
0	1.918	1.912	1.906	1.899	1.893	1.887	1.881	1.875	1.869	1.863
1	1.857	1.851	1.845	1.840	1.834	1.829	1.822	1.817	1.811	1.805
2	1.800	1.794	1.788	1.783	1.777	1.772	1.766	1.761	1.756	1.750
3	1.745	1.740	1.734	1.729	1.724	1.719	1.713	1.708	1.703	1.698
4	1.693	1.688	1.683	1.678	1.673	1.668	1.663	1.658	1.653	1.648
5	1.643	1.638	1.634	1.629	1.624	1.619	1.615	1.610	1.605	1.601
6	1.596	1.591	1.587	1.582	1.578	1.573	1.569	1.564	1.560	1.555
7	1.551	1.547	1.542	1.538	1.534	1.529	1.525	1.521	1.516	1.512
8	1.508	1.504	1.500	1.496	1.491	1.487	1.483	1.479	1.475	1.471
9	1.467	1.463	1.459	1.455	1.451	1.447	1.443	1.439	1.436	1.432
10	1.428	1.424	1.420	1.416	1.413	1.409	1.405	1.401	1.398	1.384
11	1.390	1.387	1.383	1.379	1.376	1.372	1.369	1.365	1.362	1.358
12	1.354	1.351	1.347	1.344	1.341	1.337	1.334	1.330	1.327	1.323
13	1.320	1.317	1.313	1.310	1.307	1.303	1.300	1.297	1.294	1.290
14	1.287	1.284	1.281	1.278	1.274	1.271	1.268	1.265	1.262	1.259
15	1.256	1.253	1.249	1.246	1.243	1.240	1.237	1.234	1.231	1.228
16	1.225	1.222	1.219	1.216	1.214	1.211	1.208	1.205	1.202	1.199
17	1.196	1.193	1.191	1.188	1.185	1.182	1.179	1.177	1.174	1.171
18	1.168	1.166	1.163	1.160	1.157	1.155	1.152	1.149	1.147	1.144
19	1.141	1.139	1.136	1.134	1.131	1.128	1.126	1.123	1.121	1.118
20	1.116	1.113	1.111	1.108	1.105	1.103	1.101	1.098	1.096	1.093
21	1.091	1.088	1.086	1.083	1.081	1.079	1.076	1.074	1.071	1.069
22	1.067	1.064	1.062	1.060	1.057	1.055	1.053	1.051	1.048	1.046
23	1.044	1.041	1.039	1.037	1.035	1.032	1.030	1.028	1.026	1.024
24	1.021	1.019	1.017	1.015	1.013	1.011	1.008	1.006	1.004	1.002
25	1.000	0.998	0.996	0.994	0.992	0.990	0.987	0.985	0.983	0.981
26	0.979	0.977	0.975	0.973	0.971	0.969	0.967	0.965	0.963	0.961
27	0.959	0.957	0.955	0.953	0.952	0.950	0.948	0.946	0.944	0.942
28	0.940	0.938	0.936	0.934	0.933	0.931	0.929	0.927	0.925	0.923
29	0.921	0.920	0.918	0.916	0.914	0.912	0.911	0.909	0.907	0.905
30	0.903	0.902	0.900	0.898	0.896	0.895	0.893	0.891	0.889	0.888
31	0.886	0.884	0.883	0.881	0.879	0.877	0.876	0.874	0.872	0.871
32	0.869	0.867	0.866	0.864	0.863	0.861	0.859	0.858	0.856	0.854
33	0.853	0.851	0.850	0.848	0.846	0.845	0.843	0.842	0.840	0.839
34	0.837	0.835	0.834	0.832	0.831	0.829	0.828	0.826	0.825	0.823
35	0.822	0.820	0.819	0.817	0.816	0.814	0.813	0.811	0.810	0.808

6.2 Температурные коэффициенты (значения α) для стандартов электропроводности МЕТТЛЕР ТОЛЕДО

Стандарт электропроводности 12.88 мкСм/см

Температура измерения, °C	α при $T_{\text{Ref}} = 25\text{ °C}$, %/°C	α при $T_{\text{Ref}} = 20\text{ °C}$, %/°C
5	1.81	1.97
10	1.84	2.01
15	1.86	2.04
20	1.88	2.05
25	1.91	2.07
30	1.93	2.10
35	1.95	2.13

Стандарт электропроводности 1413 мкСм/см

Температура измерения, °C	α при $T_{\text{Ref}} = 25\text{ °C}$, %/°C	α при $T_{\text{Ref}} = 20\text{ °C}$, %/°C
5	1.83	1.99
10	1.85	2.02
15	1.88	2.05
20	1.91	2.08
25	1.94	2.11
30	1.97	2.14
35	2.00	2.18

Стандарт электропроводности 500 мкСм/см

Температура измерения, °C	α при $T_{\text{Ref}} = 25\text{ °C}$, %/°C	α при $T_{\text{Ref}} = 20\text{ °C}$, %/°C
5	1.85	2.01
10	1.87	2.04
15	1.94	2.15
20	1.94	2.15
25	1.94	2.15
30	1.94	2.15
35	2.05	2.23

Стандарт электропроводности 84 мкСм/см

Температура измерения, °C	α при $T_{\text{Ref}} = 25\text{ °C}$, %/°C	α при $T_{\text{Ref}} = 20\text{ °C}$, %/°C
5	1.84	2.00
10	1.88	2.04
15	1.95	2.16
20	1.95	2.16
25	1.95	2.16
30	1.95	2.16
35	2.01	2.21

Стандарт электропроводности 10 мкСм/см

Температура измерения, °C	α при $T_{\text{Ref}} = 25\text{ °C}$, %/°C	α при $T_{\text{Ref}} = 20\text{ °C}$, %/°C
5	1.94	2.11
10	1.93	2.08
15	2.05	2.27
20	2.06	2.29
25	2.06	2.30
30	2.06	2.30
35	2.14	2.36

Стандарт электропроводности 5 мкСм/см

Температура измерения, °C	α при $T_{\text{Ref}} = 25\text{ °C}$, %/°C	α при $T_{\text{Ref}} = 20\text{ °C}$, %/°C
5	1.98	2.18
10	2.04	2.26
15	2.06	2.30
20	2.06	2.30
25	2.06	2.30
30	2.06	2.30
35	2.14	2.36

Стандарт электропроводности 1.3 мкСм/см

Температура измерения, °C	α при $T_{Ref} = 25\text{ °C}$, %/°C	α при $T_{Ref} = 20\text{ °C}$, %/°C
5	2.42	2.75
10	2.46	2.81
15	2.46	2.81
20	2.46	2.81
25	2.23	2.81
30	2.00	2.54
35	2.15	2.57

6.3 Коэффициенты пересчета электропроводности в общее содержание растворенных веществ (TDS)

Электропроводность при 25 °C	TDS KCl		TDS NaCl	
	значение ppm	коэффициент	значение ppm	коэффициент
84 мкСм/см	40.38	0.5048	38.04	0.4755
447 мкСм/см	225.6	0.5047	215.5	0.4822
1413 мкСм/см	744.7	0.527	702.1	0.4969
1500 мкСм/см	757.1	0.5047	737.1	0.4914
8974 мкСм/см	5101	0.5685	4487	0.5000
12880 мкСм/см	7447	0.5782	7230	0.5613
15000 мкСм/см	8759	0.5839	8532	0.5688
80 мСм/см	52168	0.6521	48384	0.6048

www.mt.com

Дополнительная информация

МЕТТЛЕР ТОЛЕДО СНГ

101000 Москва,
Сретенский бульвар, 6/1
Тел.: (495) 651-98-86
(495) 621-56-66
Факс: (499) 272-22-74

E-mail: inforus@mt.com
Internet: www.mt.com

© 07/2016 МЕТТЛЕР ТОЛЕДО СНГ
Права на технические изменения
сохраняются
Напечатано в России

Екатеринбург (343) 378-48-50
Красноярск (391) 268-19-30
Ростов-на-Дону (863) 218-10-78
Самара (846) 273-85-18
Уфа (347) 248-14-96
Казань (843) 272-51-92
Новосибирск (383) 276-02-84
Киев +38 (044) 461-78-02
Алматы +7 (727) 250-63-69
Хабаровск (4212) 91-02-39