

INSTRUKCJA UŻYTKOWANIA ELEKTRODY ZESPOLONEJ ERH-AQ1

Cechy elektrody

Elektroda typu ERH-AQ1 jest zespolonym ogniwnem pomiarowym, przeznaczonym do okresowych lub ciągłych pomiarów pH w roztworach wodnych, zwłaszcza w wodzie akwariów słodkowodnych lub morskich. Może być stosowana w warunkach laboratoryjnych lub terenowych. Jest przystosowana do współpracy z pH-metrami wyposażonymi w gniazdo BNC. Może również współpracować z akwarystycznymi systemami komputerowymi. Elektroda ERH-AQ1 odznacza się następującymi cechami:

- Posiada otwór w korpusie umożliwiający uzupełnianie lub wymianę roztworu odniesienia, co przedłuża okres jej użytkowania.
- Szklany korpus ułatwia kontrolę poziomu roztworu odniesienia.
- Roztwór odniesienia posiada zwiększoną lepkość, ograniczającą szybkość jego wycieku.
- Elektroda posiada łatwo dostępny, ceramiczny łącznik elektrolityczny, zapewniający dobry kontakt z próbką.
- Swobodny dostęp do membrany i łącznika ułatwia czyszczenie lub regenerację elektrody.
- Standardowym wyposażeniem elektrody jest nasadka ochronna, zabezpieczająca jonoczułą membranę i łącznik przed uszkodzeniem.
- Niskoszumowy kabel ekranowany skutecznie ograniczający wpływ zakłóceń elektrostatycznych na stabilność odczytu.
- Długość przewodu elektrody zwiększono do 2 m, co ułatwia jej montaż w większych akwariach.

Ogólne zasady stosowania elektrody

Elektroda ERH-AQ1 składa się z półogniwa wskaźnikowego o potencjale zależnym od stężenia jonów wodorowych w roztworze oraz z półogniwa odniesienia o potencjale stałym. Półogniwa zawarte są we wspólnym korpusie i podczas pomiaru pozostają w kontakcie z roztworem badanym. Różnica potencjałów obu półogniw (napięcie), jest proporcjonalna do pH roztworu i mierzona jest pH-metrem. Pomiar pH polega na porównaniu wartości pH wskazanej przez pH-metr w roztworze badanym, ze znanymi wartościami pH buforów, wprowadzonymi do pamięci miernika podczas jego kalibracji. Postępowanie podczas pomiarów można podzielić na następujące etapy:

- przygotowanie elektrody do pomiarów,
- kalibracja elektrody w roztworach buforowych,
- pomiary pH w wodzie lub w roztworach wodnych.

Dokładny sposób postępowania podczas kalibracji i pomiarów zależy od rodzaju posiadanego pH-metru oraz jego możliwości technicznych. Dlatego, operacje związane z obsługą pH-metru, należy wykonywać zgodnie z instrukcją jego obsługi. Niezależnie od tego, zaleca się uwzględnienie wymienionych poniżej wskazówek, poprawiających reagowanie elektrody oraz zwiększających dokładność i powtarzalność pomiarów.

1. Membrana elektrody nowej lub przechowywanej na sucho, powinna być wstępnie nawilżona. Odwodnienie powierzchni membrany prowadzi do obniżenia czułości i braku powtarzalności wskazań elektrody.
2. Należy szczególnie unikać zanieczyszczenia membrany lub łącznika elektrolitycznego oraz chronić membranę przed pęknięciem lub podrapaniem. Podczas pomiarów oraz innych czynności związanych z obsługą i konserwacją elektrody nie należy dotykać palcami jonoczułej membrany.
3. Przy przenoszeniu elektrody z jednego roztworu do drugiego, należy ją opłukać wodą destylowaną lub wydzieloną częścią roztworu docelowego, co pozwala uniknąć przeniesienia zanieczyszczeń.
4. Pomiędzy pomiarami nie należy wycierać membrany do sucha, lecz jedynie osuszyć nadmiar kropli przez dotknięcie miękką tkaniną, chusteczką higieniczną lub papierowym ręcznikiem.
5. Prowadzenie dokładnych pomiarów wymaga wstępnego ustalenia temperatury roztworów buforowych i roztworu badanego oraz kalibracji elektrody za pomocą dwóch roztworów buforowych.
6. Gdy podczas pomiarów temperatura roztworu badanego ulega zmianom, zaleca się korzystanie z rezystorowego czujnika temperatury oraz systemu automatycznej kompensacji temperatury pH-metru.
7. Wartości pH roztworów buforowych powinny być tak dobrane, aby obejmowały wartość mierzoną.
8. Stosowanie elektrody w roztworach o skrajnie wysokich wartościach pH, w stężonych i gorących roztworach soli, w roztworach silnie higroskopijnych, zawierających kwas fluorowodorowy, proteiny, detergenty, tłuszcze, oleje lub smary, może powodować błędy pomiarowe.
9. Należy chronić przed brudem i wilgocią wtyczkę elektrody.

Stosowanie elektrody

Wymagane wyposażenie i roztwory

pH-metr – można zastosować dowolny pH-metr z ręczną lub automatyczną kompensacją temperatury, wyposażony w gniazdo BNC. W razie braku takiego gniazda, można zastosować odpowiedni adapter. **Termometr** – może to być termometr szklany o dokładności do $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ lub rezystorowy, dostosowany do układu kompensacji temperatury pH-metru.

Zlewki – na roztwory buforowe lub płuczące. Mogą być one wykonane ze szkła, lub z tworzywa.

Tryskawka polietylenowa – z wodą destylowaną, wygodna do płukania elektrody.

Statyw lub uchwyt – zapewniający właściwe i bezpieczne zamocowanie elektrody podczas pomiarów.

Bufory pH – przeznaczone do kalibracji elektrody. Dla pomiarów dokładnych zalecane jest zastosowanie dwóch buforów. Można w tym celu zastosować certyfikowane wzorce pH, o dokładności $\pm 0,005$ pH lub buforry techniczne, o dokładności $\pm 0,02$ pH. W porównaniu z wzorcami pH, buforry techniczne posiadają większą pojemność buforową oraz większą trwałość.

Roztwór odniesienia (SE03) – dla uzupełniania lub wymiany roztworu odniesienia w elektrodzie.

Roztwór magazynowy (SE01) – dla wstępnego nawilżania jonoczułej membrany lub krótkookresowego przechowywania elektrody.

Wstępne przygotowanie elektrody



1. Po wyjęciu elektrody z opakowania sprawdzić, czy szklana membrana lub korpus nie posiadają widocznych pęknięć lub zadrapań.
2. Zdjąć gumową tulejkę, uszczelniającą łącznik elektrolityczny. Zwilżenie tulejki wodą ułatwia jego zsuniecie. W razie zanieczyszczenia powierzchni elektrody osadem chlorku potasu opłukać ją strumieniem wody bieżącej lub destylowanej.
3. W przypadku zauważenia pęcherzyków powietrza wewnątrz membrany usunąć je przez wstrząśnięcie elektrodą tak, jak termometrem lekarskim.
4. Sprawdzić poziom roztworu odniesienia w elektrodzie. Nie powinien on być niższy od poziomu maksymalnego zanurzenia elektrody (zaznaczonego na rysunku) i przynajmniej o ok. 1 cm wyższy od poziomu roztworu badanego. W razie potrzeby odsonić otwór w ścianie korpusu i uzupełnić roztworem SE03, wprowadzając go strzykawką do wnętrza. Po uzupełnieniu elektrody ponownie uszczelnić otwór gumową tulejką.
5. Opłukać elektrodę wodą destylowaną, a następnie zanurzyć końcówkę na 12 godzin, w roztworze magazynowym SE01, na głębokość nie mniejszą od minimalnego poziomu zanurzenia (zaznaczonego na rysunku). Kondycjonowanie elektrody w roztworze magazynowym stabilizuje własności jonowymienne membrany szklanej oraz sprzyja udrożnieniu łącznika elektrolitycznego. Ogranicza to konieczność częstej kalibracji elektrody, zwłaszcza w początkowym okresie jej stosowania. Do kondycjonowania elektrody można zastosować, dostępną opcjonalnie butelkę nawilżającą. Kondycjonowanie dotyczy nowej elektrody lub magazynowanej na sucho. Uwodnienie powierzchni membrany można także przeprowadzić w wodzie z akwarium lub wodociągowej, pod warunkiem uszczelnienia łącznika gumową tulejką.

Rys. 1 Elektroda zespolona ERH-AQ1

Kalibracja elektrody

Kalibracja ma na celu dostosowanie wskazań pH-metru do wartości punktu zerowego i nachylenia elektrody. Kalibrację przeprowadza się za pomocą dostępnych w handlu roztworów buforowych o znanych wartościach pH. Najczęściej stosuje się dwa roztwory buforowe. Za pomocą pierwszego koryguje się przesunięcie punktu zerowego elektrody, a za pomocą drugiego buforu dostosowuje się wskazania pH-metru do rzeczywistego nachylenia elektrody.

Wiele współczesnych pH-metrów sterowanych mikroprocesorem umożliwia kalibrowanie elektrody w sposób automatyczny, posiada funkcje rozpoznawania wartości pH buforów, a także pozwala na dobór kryteriów ustalania wskazań oraz sygnalizuje ustalenie odczytu. Niezależnie od tych udogodnień, skalibrowanie elektrody z pH-metrem wymaga przeprowadzenia podanego poniżej postępowania.

1. Przygotować dwa roztwory buforowe o wartościach pH obejmujących oczekiwaną wartość pH badanej wody i nie różniących się o więcej niż 3 jednostki pH. Pierwszy z nich powinien posiadać pH bliskie wartości punktu zerowego elektrody (pH 7). Natomiast drugi powinien posiadać wartość pH zbliżoną do oczekiwanej wartości pH badanej wody (np. pH 4 lub 9). Należy zawsze stosować świeże bufony. Wartości pH roztworów buforowych zależą od temperatury i zwykle są podane na etykiecie opakowania. Wpływ temperatury na pH buforów należy uwzględnić podczas kalibracji elektrody.
2. Zmierzyć i wyrównać temperaturę obu roztworów buforowych. Nastawić kompensator temperatury pH-metru na temperaturę buforów. Koryguje on wpływ temperatury na nachylenie elektrody.
3. Elektrode, przygotowaną zgodnie z zaleceniami podanymi w rozdziale „[Przygotowanie wstępne elektrody](#)” opłukać wodą destylowaną, osuszyć przez dotknięcie chusteczką higieniczną lub papierowym ręcznikiem, umocować w statywie lub uchwycie, po czym podłączyć do pH-metru przygotowanego do pracy zgodnie z instrukcją jego obsługi. Kalibrację można prowadzić z odsłoniętym lub zakrytym otworem w ściance korpusu. Podczas kalibracji, nie zaleca się korzystania z dołączonej nasadki ochronnej, ponieważ może ona utrudnić płukanie elektrody oraz wymianę roztworów.
4. Zanurzyć elektrodę w pierwszym roztworze buforowym o pH 7, przez chwilę pomieszać elektrodą i odczekać do ustalenia wskazań. Mieszanie ułatwi doprowadzenie roztworu do powierzchni elektrody, zwiększając szybkość jej reagowania. Głębokość zanurzenia powinna zapewniać kontakt membrany oraz łącznika z buforem i nie może być mniejsza od minimalnej głębokości zanurzenia.
5. Za pomocą regulatora zerowania, nastawić odczyt miernika na wartość pH pierwszego buforu o temperaturze zmierzonej wcześniej.
6. Wyjąć elektrodę z roztworu, opłukać ją wodą destylowaną, osuszyć, po czym zanurzyć w drugim roztworze buforowym. Ostrożnie pomieszać elektrodą i odczekać do ustalenia wskazań.
7. Za pomocą regulatora nachylenia, nastawić odczyt miernika na wartość pH drugiego buforu o temperaturze zmierzonej wcześniej.
8. Wyjąć elektrodę z roztworu, opłukać ją wodą destylowaną i osuszyć. Elektroda jest przygotowana do pomiaru pH w roztworze badanym.

Jeżeli odczyty w buforach będą niestabilne lub będą pełzały, należy elektrodę oczyścić zgodnie z procedurami omówionymi w rozdziale „[Czyszczenie elektrody](#)”.

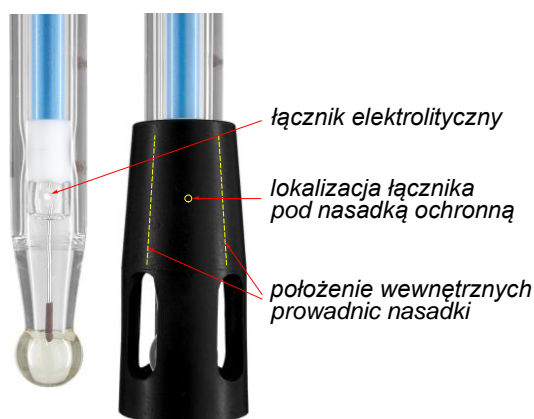
Pomiary pH

Kontrola pH w akwariach słodkowodnych lub morskich ma zasadnicze znaczenie dla wielu zachodzących w nich procesów życiowych oraz zdrowia i samopoczucia ryb. Umożliwia także ocenę zdolności wody do samooczyszczania oraz skuteczności działania filtrów biologicznych. Wartość pH jest jednym z najważniejszych parametrów, umożliwiających optymalizację składu wody oraz sterowanie warunkami panującymi w akwarium. Pomiary pH w akwariach nie powinny stwarzać większych trudności, ponieważ badana woda jest dostatecznie zbuforowana stosunkowo wysoką zawartością rozpuszczonych soli. Z powodu małej zawartości jonów, pewne trudności mogą wystąpić podczas pomiarów w wodzie oczyszczonej metodą odwróconej osmozy (RO). W porównaniu z pomiarami w roztworach buforowych, można wówczas oczekiwać dłuższego czasu ustalania wskazań, braku powtarzalności oraz większej niestabilności odczytu. Ponadto, pomiary pH w takiej wodzie należy wykonywać niezwłocznie, ze względu na dużą skłonność do pochłaniania dwutlenku węgla, zakwaszającego próbkę.

Podczas pomiarów elektroda powinna być zamontowana pionowo lub ukośnie pod kątem nie mniejszym niż 30°. Sposób zamontowania elektrody powinien zapobiegać gwałtownym wahaniom ciśnienia. W przypadku pomiarów ciągłych w zbiorniku, elektrodę należy zamontować tak, aby zapewnić ciągły przepływ wody w jej pobliżu. W trakcie pomiaru nie ma potrzeby odsłaniania otworu w korpusie elektrody. Służy on do uzupełniania lub wymiany roztworu odniesienia. Jeśli kabel elektrody okaże się za krótki, można go przedłużyć za pomocą dostępnego opcjonalnie przedłużacza typu BNCW-BNCG.

Korzystając z pH-metru z ręczną kompensacją temperatury, przed pomiarami w roztworze badanym należy zmierzyć jego temperaturę, po czym odpowiednio nastawić regulator kompensacji temperatury w pH-metrze. Zastosowanie układu automatycznej kompensacji temperatury, sterowanej rezystorem termicznym, nie wymaga ręcznego nastawiania temperatury. Przy nie stosowaniu jakiegokolwiek kompensacji temperatury zaleca się przed kalibracją, wyrównanie temperatur buforów i badanej wody. Wyeliminuje to potrzebę korygowania odchylenia wartości pH, spowodowanego zmianą temperatury. Pozwoli także uniknąć pełzania wskazań wywołanego zmianą temperatury elektrody, po przeniesieniu jej z buforu do badanej wody. Należy zaznaczyć, że różnicy pomiędzy temperaturami buforów i próbki o 5°C, odpowiada zmiana nachylenia elektrody o ok. 1 mV/pH, co z kolei odpowiada 0,017 pH.

Stosowanie elektrody w przepływowych systemach ciągłej kontroli pH może być przyczyną zakłóceń przenoszonych poprzez uziemienie innych urządzeń elektrycznych. Przejawiają się one w postaci niestabilnych wskazań, nieoczekiwanego przesunięcia lub pełzania wartości pH itp. Źródłem tego rodzaju zakłóceń może być mieszkadło, pompa, czujnik przewodności itp. W takim wypadku należy odizolować uziemienie pH-metru, od przewodu zerowego sieci zasilającej lub podłączyć uziemienie urządzeń zakłócających w miejscu odległym od elektrody pH. Jeżeli w systemie pomiarowym nie występują zakłócenia elektrostatyczne, można wówczas nie uziemiać elektrody i pH-metru.



Rys.2 Sposób zamocowania nasadki ochronnej

Dołączona do elektrody ERH-AQ1 nasadka ochronna, ma na celu osłonę jonoczułej membrany przed uszkodzeniem mechanicznym. Nasadkę należy nasuwać na elektrodę węższym końcem skierowanym w stronę oprawki. Należy przy tym zwrócić uwagę, aby nie nasunąć wewnętrznej przewodnicy nasadki, na łącznik elektrolityczny. Może to doprowadzić do zablokowania kontaktu półogniwa odniesienia z roztworem badanym. W wypadku dłuższej przerwy w pomiarach i magazynowaniu elektrody na sucho, należy zdjąć nasadkę z elektrody, po czym uszczelnić łącznik gumową tulejką.

Elektroda nowa lub przechowywana na sucho wymaga odpowiedniego nawilżenia przed pomiarami. Wstępne nawilżenie jonoczułej membrany, umożliwia osiągnięcie pełnej sprawności elektrody po upływie ok. 12 godzin, jednak nie w pełni eliminuje zauważalne przesunięcia wskazań, następujące w trakcie kilkugodzinnych pomiarów ciągłych. Dlatego, zwłaszcza w okresie kilku dni po rozpoczęciu pomiarów należy codziennie sprawdzać, czy nie występują jakiegokolwiek przesunięcia wskazań i w razie potrzeby skorygować je na mierniku. Sprawdzenie wskazań można przeprowadzić za pomocą jednego lub dwóch roztworów buforowych. Korzystając z dwóch buforów można także sprawdzić ewentualne zmiany nachylenia elektrody. Sprawdzenie przesunięcia potencjału elektrody należy przeprowadzać w podobnych warunkach, tj. dla tej samej wody, o tej samej temperaturze.

Przechowywanie elektrody

Sposób przechowywania elektrody ERH-AQ1 zależy od przewidywanej przerwy w jej użytkowaniu oraz wymaganego okresu gotowości do ponownego użycia.

1. Przechowywanie pomiędzy pomiarami – do 1 dnia.

Pomiędzy pomiarami można przechowywać elektrodę w roztworze, o podobnej do próbki wartości pH i siły jonowej. W przypadku zastosowań akwarystycznych może to być np. bufor o pH 7, rozcieńczony 10-krotnie wodą destylowaną.

2. Przechowywanie krótkookresowe – do 1 tygodnia.

Opłukać elektrodę wodą destylowaną i umieścić ją w naczyniu z roztworem magazynowym SE01, na głębokości zapewniającej zanurzenie jonoczułej membrany i łącznika elektrolitycznego. Roztwór magazynowy należy zabezpieczyć przed odparowaniem lub zanieczyszczeniem (np. kurzem). Można w tym celu użyć dostępnej opcjonalnie butelki nawilżającej. W razie braku roztworu magazynowego, można zastępczo zastosować roztwór buforowy o pH 7 lub wodę bieżącą, pod warunkiem uszczelnienia łącznika elektrolitycznego gumową tulejką. Nie należy przechowywać elektrody w wodzie destylowanej lub zdemineralizowanej z łącznikiem nie uszczelnionym.

3. Przechowywanie długookresowe – ponad 1 tydzień.

Przed magazynowaniem elektrody oczyścić ją z osadów i dokładnie opłukać wodą destylowaną. W razie potrzeby uzupełnić elektrodę roztworem odniesienia SE03. Następnie uszczelnić gumowymi tulejkami otwór w ścianie korpusu i łącznik elektrolityczny. Przechowywać elektrodę na sucho, w dołączonym opakowaniu. Takie przechowywanie spowalnia proces starzenia membrany. Przy ponownym użyciu elektrody należy traktować ją jak nową i ponownie nawilżyć membranę. Zaleca się przechowywanie elektrody w temperaturach od 10°C do 30°C, niezależnie od długości okresu przechowywania. Należy unikać przechowywania lub transportu elektrody w temperaturach ujemnych. Zamrożenie roztworów wewnątrz elektrody może doprowadzić do jej zniszczenia.

Okresowa obsługa i konserwacja elektrody

Utrzymanie elektrody w dobrym stanie umożliwia uzyskiwanie dokładnych i wiarygodnych wyników pomiarów. Wymaga to jednak dokonywania okresowych przeglądów oraz stosowania niezbędnych zabiegów konserwacyjnych. Podczas przeglądu należy sprawdzić czy elektroda nie została uszkodzona mechanicznie. Elektroda pęknięta lub rozbita nie nadaje się do naprawy. Należy również sprawdzić czy nie została uszkodzona izolacja kabla i czy na wtyczce nie występują objawy korozji.

Czyszczenie elektrody

Użytkowanie elektrody, zwłaszcza w pomiarach ciągłych, prowadzi z czasem do osadzania się różnego rodzaju osadów i powłok. Stan taki nie sprzyja uzyskiwaniu dokładnych i wiarygodnych wyników pomiarów. Szczególnie ważnym jest utrzymanie w czystości powierzchni jonoczułej membrany oraz łącznika elektrolitycznego. Powłoki na powierzchni membrany mogą być przyczyną błędów pomiarowych. Natomiast osadzanie się zanieczyszczeń w porowatej strukturze łącznika, może doprowadzić do jego całkowitego zablokowania, a tym samym przerwy w obwodzie pomiarowym. Dlatego koniecznym jest okresowe usuwanie tych zanieczyszczeń. Jest to szczególnie niezbędne w wypadku zaobserwowania pogorszenia się osiągnięć elektrody (np. powolne reagowanie, spadek nachylenia) lub pojawienia się nieoczekiwanych zakłóceń w pomiarach (np. pełzanie wskazań, przesunięcie potencjału itp.). Sposób czyszczenia i stosowane w tym celu środki, zależą głównie od rodzaju zanieczyszczenia. Jeżeli rodzaj zanieczyszczenia jest znany, można od razu dobrać właściwy środek czyszczący. Natomiast w przypadku nieznanego zanieczyszczenia, usuwanie ich należy rozpocząć od zastosowania najłagodniejszych środków, a kończyć na działających radykalnie. W niektórych przypadkach, powłoki miękkie oraz łatwo rozpuszczalne można usunąć, energicznie płuczając elektrodę wodą destylowaną z tryskawki lub wodą bieżącą. Zdecydowanie należy unikać stosowania ostrych narzędzi lub materiałów ściernych, takich jak różnego rodzaju proszki, pasty lub emulsje do szorowania, ponieważ mogą one spowodować usunięcie z membrany jonowymiennej warstwy powierzchniowej, jej zarysowanie, a nawet pęknięcie.

1. **Czyszczenie wstępne:** Za pomocą miękkiej szczoteczki do zębów lub miękkiej tkaniny, oczyścić elektrodę roztworem ciepłego detergentu (np. płynu do mycia naczyń). Skutecznym może się również okazać ciepły roztwór detergentu enzymatycznego (np. proszku „E”). Po użyciu detergentu należy dokładnie opłukać elektrodę wodą destylowaną lub bieżącą.
2. **Osady wapienne, wodorotlenki metali:** W celu rozpuszczenia osadu, zanurzyć elektrodę na kilka minut w 0,1 M roztworze kwasu chlorowodorowego (solnego). Zastępczo można również zastosować 5 – 10% kwas octowy. W przypadku osadów akwariowych zawierających pozostałości organiczne, można także zastosować roztwór czyszczący SC02. Po usunięciu osadu opłukać elektrodę wodą destylowaną i ponownie skalibrować.
3. **Osad siarczku srebra**
Procesy rozkładu materii organicznej, zachodzące w warunkach beztlenowych, mogą prowadzić do pojawienia się toksycznego siarkowodoru. Może to nastąpić na skutek zbyt małego przepływu wody w akwarium lub zbyt rzadko stosowanego odmulania zbiornika. Kontakt elektrody z siarkowodem, może prowadzić do zanieczyszczenia łącznika ciemno zabarwionym osadem siarczku srebra, powodującym zmiany i niestabilność potencjału elektrody. Osad ten można usunąć, mocząc łącznik przez 15 minut w roztworze czyszczącym SC01. Można w tym celu zastosować dostępną opcjonalnie butelkę nawilżającą. Skuteczność czyszczenia zależy od tego, jak głęboko osad siarczku srebra wniknął w porowatą strukturę łącznika. W razie potrzeby można wydłużyć okres działania roztworu czyszczącego. Podgrzanie roztworu SC01 do temperatury nie przekraczającej 50°C, zwiększa zarówno szybkość, jak i skuteczność działania tego preparatu. Następnie należy opłukać elektrodę wodą destylowaną lub bieżącą, wymienić roztwór odniesienia na świeży i ponownie skalibrować.

4. Osady zawierające proteiny

Podczas pomiarów w roztworach zawierających substancje białkowe, takie jak szczątki pochodzenia zwierzęcego, na powierzchni elektrody może się odkładać osad protein. Osad ten, często niewidoczny, pokrywając powierzchnię membrany lub łącznika, spowalnia reagowanie elektrody oraz może spowodować przesunięcie potencjału elektrody lub obniżenie jej nachylenia. Najpierw należy umyć elektrodę detergentem, zgodnie z postępowaniem omówionym w punkcie 1. Następnie rozpuścić osad protein, mocząc elektrodę przez 30 minut w roztworze czyszczącym SC02. Oplukać elektrodę wodą destylowaną lub bieżącą i ponownie skalibrować.

5. Powłoki olejów, smarów lub tłuszczów

Wstępnie należy umyć elektrodę detergentem, zgodnie z postępowaniem omówionym w punkcie 1. Jeżeli postępowanie takie okaże się nieskuteczne, rozpuścić powłokę odpowiednim, rozpuszczalnikiem w wodzie rozpuszczalnikiem, takim jak etanol, izopropanol, aceton itp., po czym oplukać świeżą porcją tego samego rozpuszczalnika, nawilżyć membranę i ponownie skalibrować.

6. Usuwanie kryształów KCl

Podczas magazynowania elektrody na sucho, na powierzchni łącznika elektrolitycznego mogą się nagromadzić kryształy chlorku potasu, w postaci białego osadu. Przed ponownym użyciu elektrody kryształy te można łatwo usunąć przez rozpuszczenie ich strumieniem wody bieżącej lub destylowanej z tryskawki.

Jeżeli po oczyszczeniu elektrody nadal nie będzie reagowała w sposób zadowalający, należy wymienić roztwór odniesienia SE03 na świeży i ponownie ją skalibrować.

Wymiana roztworu odniesienia

Podczas ciągłych pomiarów pH w akwariach, następuje stopniowe rozcieńczanie roztworu odniesienia. Zmiana stopnia rozcieńczenia tego roztworu jest trudna do zaobserwowania, ponieważ nie następuje zauważalne zmniejszenie lepkości roztworu, a jedynie wyługowanie z niego chlorku potasu. Szybkość rozcieńczania może być różna, w zależności od poziomu zasolenia roztworu badanego, temperatury, szybkości przepływu wody itp. Rozcieńczenie roztworu odniesienia powoduje zmianę potencjału elektrody w kierunku wartości ujemnych, co odpowiada przesunięciu punktu zerowego okresowej kalibracji elektrody w roztworach buforowych. Wielkość zmiany potencjału można ocenić poprzez jego pomiar pH/mili-woltomierzem, w buforze o pH 7, w sposób omówiony w rozdziale „[Testowanie elektrody](#)”. Jeżeli jednak całkowita zmiana potencjału elektrody dochodzi od 30 mV, co odpowiada ok. 0,5 pH, roztwór odniesienia SE03 należy wymienić na świeży. W wypadku braku możliwości oceny wielkości przesunięcia potencjału, zaleca się wymianę roztworu odniesienia po upływie jednego roku użytkowania elektrody. W tym celu należy:

1. Odstłonić otwór w ściance korpusu, przez przesunięcie gumowej tulejki uszczelniającej.
2. Za pomocą plastikowej strzykawki, całkowicie usunąć roztwór z komory półogniwa odniesienia. Ze względu na dużą lepkość roztworu, jego usunięcie wymaga cierpliwości.
3. Przy użyciu strzykawki, starannie przepłukać komorę półogniwa odniesienia roztworem magazynowym SE01, po czym ponownie całkowicie ją opróżnić. W wypadku braku roztworu SE01 można pominąć płukanie elektrody, chociaż jest zalecane
4. Napęlnić elektrodę świeżym roztworem odniesienia SE03, pozostawiając w elektrodzie niewielki pęcherzyk powietrza o objętości ok. 0,5 cm³.
5. Ponownie uszczelnić otwór w korpusie, nasuwając na niego gumową tulejkę uszczelniającą.

Regeneracja membrany

Na skutek ciągłego działania wody lub roztworów wodnych, membrana elektrody ulega naturalnemu procesowi „starzenia”. Proces ten zachodzi stopniowo i prowadzi do spowolnienia reagowania elektrody na zmiany pH, połączonego ze spadkiem nachylenia. Gdy czyszczenie elektrody i wymiana roztworu odniesienia zawiodą, można poddać membranę regeneracji, usuwając z niej starą powłokę uwodnionego żelu, (często zanieczyszczoną) i zastępując ją nową. Regeneracja membrany umożliwia znaczne wydłużenie okresu użytkowania elektrody i można ją przeprowadzać wielokrotnie. Należy jednak stosować ją jedynie w przypadkach uzasadnionych, ponieważ każda taka operacja powoduje zmniejszenie grubości membrany. Konieczność regeneracji membrany może wystąpić po różnym okresie użytkowania elektrody, zależnym od składu badanego roztworu, temperatury, sposobu pomiaru, występujących zanieczyszczeń itp. Zwykle po upływie rocznego okresu stosowania elektrody, regeneracja jej membrany może być uzasadniona.

1. Przed przystąpieniem do regeneracji należy usunąć z powierzchni elektrody wszelkiego rodzaju zanieczyszczenia, korzystając z zaleceń omówionych w rozdziale „Czyszczenie elektrody”.
2. Uszczelnić łącznik elektrolityczny gumową tulejką, co zapobiega przeniknięciu roztworu regenerującego do łącznika i wnętrza elektrody.
3. Zanurzyć membranę elektrody na okres 15 minut w roztworze regenerującym SC03. Elektrode można zanurzyć w butelce z roztworem SC03. Ze względu na trawiące działanie roztworu regenerującego, nie jest wskazane przelewanie go do naczynia szklanego.
4. Wyjąć elektrodę z roztworu trawiącego, obficie opłukać wodą bieżącą, po czym zanurzyć na okres 1 godziny w roztworze kwasu solnego o stężeniu ok. 1 mol/l. Zamiast kwasu solnego można użyć 10% roztworu kwasu octowego, zwiększając okres kondycjonowania do 2 godzin.
5. Nie zdejmując gumowej tulejki z łącznika elektrolitycznego, przenieść elektrodę do wody destylowanej i dalej ją kondycjonować przez około 12 godzin. Po tym okresie, membranę elektrody można uznać za zregenerowaną.

Jeżeli regeneracja membrany nie poprawi osiągniętych wartości potencjału elektrody, należy wymienić ją na nową.

Pomimo tego, że roztwór regenerujący nadaje się do wielokrotnego użytku, z czasem następuje jego zużycie. Aby ocenić jego przydatność do dalszego stosowania, należy podczas regeneracji podłączyć elektrodę do pH-metru i śledzić zmiany potencjału (lub pH). Skutecznie działający roztwór regenerujący wywołuje obniżenie potencjału elektrody o 50 – 60 mV, w czasie 10 minut (lub pozorny wzrost pH o ok. 0,8 – 1 jednostki). Jeżeli obserwowany spadek potencjału będzie mniejszy niż 50 mV (lub zmiana pH mniejsza niż 0,8 jednostki), roztwór należy wymienić na świeży.

Wykrywanie i usuwanie usterek

Analizując przyczyny błędów i zakłóceń w pomiarach należy uwzględnić możliwość niewłaściwego działania różnych elementów systemu pomiaru pH, do których należą: pH-metr, elektroda, rodzaj próbki, sposób pomiaru oraz błąd operatora. Każdy z wymienionych elementów wymaga odrębnego sprawdzenia i przemyślenia. Prosty sposób wyeliminowania innych niż elektroda źródeł błędów, jest podłączenie do układu pomiarowego nowej elektrody (odpowiednio przygotowanej do pomiarów) i przetestowanie jej według podanego poniżej sposobu postępowania. Jeżeli wyniki testów wypadną pomyślnie oraz będą się różnić od wyników pomiarów elektrody reagującej wadliwie, to można wstępnie założyć, że pozostałe elementy układu pomiarowego działają prawidłowo. W przeciwnym wypadku należy także sprawdzić miernik, postępując zgodnie z instrukcją jego obsługi.

Przed przystąpieniem do testowania elektrody w buforach, należy ją oczyścić z wszelkiego rodzaju osadów i powłok, korzystając z informacji podanych w rozdziale „Czyszczenie elektrody”. Następnie dokładnie sprawdzić, czy elektroda nie posiada jakichkolwiek widocznych zadrapań lub pęknięć. Szczególnie należy zwrócić uwagę na jonoczułą membranę. Ponadto, należy sprawdzić poziom oraz klarowność roztworu odniesienia. Zmętnienie może wskazywać na jego rozcieńczenie lub zanieczyszczenie, prowadzące często do zablokowania łącznika elektrolitycznego. W razie potrzeby należy uzupełnić lub wymienić roztwór na świeży. Sprawdzenia wymaga również przewód oraz wtyczka elektrody. Zauważalne uszkodzenia izolacji przewodu, zawilgocenie lub skorodowanie wtyczki, mogą doprowadzić do zwarcia w elektrodzie, uniemożliwiającego jej stosowanie. Po dokonaniu oględzin można przystąpić do sprawdzenia reagowania elektrody w roztworach buforowych.

Testowanie elektrody

W celu sprawdzenia reagowania elektrody na zmiany pH, należy przygotować pH/miliwoltomierz oraz dwa roztwory buforowe o pH 7 i 4. Membrana elektrody powinna być wstępnie nawilżona. Przebieg testowania jest następujący:

1. Podłączyć elektrodę do miernika nastawionego w tryb bezwzględnej pomiaru potencjału (w mV).
2. Opłukać elektrodę, zanurzyć ją w buforze o pH 7 i odczekać do ustalenia wskazań. Odczyt miernika powinien wynosić 0 ± 30 mV. Odpowiada on odchyleniu rzeczywistego potencjału elektrody, od teoretycznego punktu zerowego, tzn. 0 mV, dla pH = 7 i określany jest jako tzw. potencjał asymetrii. Rozcieńczenie roztworu odniesienia, powoduje przesunięcie odczytu w kierunku wartości ujemnych. Wyschnięcie lub zesterzenie membrany zmienia odczyt w kierunku dodatnich wartości potencjału.
3. Opłukać elektrodę, zanurzyć ją w buforze o pH 4 i odczekać do ustalenia wskazań. Dla temperatury od 20°C do 25°C, odczyt powinien wykazać wartość o 170 do 180 mV większą, niż w roztworze buforowym o pH 7. Przyrost potencjału, podzielony przez różnicę pH pomiędzy buforami, określa nachylenie elektrody. Na przykład, dla przyrostu potencjału o 174 mV i różnicy 3 pH pomiędzy buforami, nachylenie wynosi: $174 \text{ mV} : 3 \text{ pH} = 58,0 \text{ mV/pH}$.

4. W celu sprawdzenia szybkości reagowania elektrody należy ją opłukać, po czym ponownie przenieść z buforu o pH 4 do buforu o pH 7. Następnie odczytać wartości potencjałów po upływie 1 oraz 2 minut. Jeżeli kolejne odczyty nie różnią się o więcej niż 3 mV, to czas reakcji elektrody można uznać za prawidłowy.

Objawy i możliwe przyczyny usterek

Obserwując zachowanie się elektrody należy sprawdzić, czy nie zaistniały podane poniżej, prawdopodobne przyczyny niewłaściwego jej reagowania. Po zidentyfikowaniu problemu, należy postępować zgodnie ze wskazówkami podanymi w tabeli. Niezależnie od możliwości uszkodzenia elektrody, w wielu wypadkach możliwe jest także wadliwe działanie lub uszkodzenie miernika.

Objawy	Prawdopodobne przyczyny	Postępowanie
Brak reakcji na zmiany pH.	a) Pęknięta membrana. b) Zwarcie we wtyczce. c) Wadliwy kontakt wtyczki. d) Elektroda nie podłączona. e) Brak zasilania miernika. f) Uszkodzenie przewodu. g) Brak kontaktu elektrody z roztworem.	a) Wymień elektrodę na nową. b) Sprawdź czy wtyczka nie jest brudna lub wilgotna. Jeżeli jest, oczyść ją rozpuszczalnikiem, wysusz strumieniem powietrza i skalibruj elektrodę. c) Odłącz i ponownie podłącz wtyczkę elektrody. d) Sprawdź podłączenie elektrody do miernika. e) Sprawdź czy miernik został podłączony do sieci. W mierniku przenośnym, sprawdź stan baterii. f) Sprawdź czy przewód nie jest uszkodzony. g) Sprawdź czy membrana i łącznik mają kontakt z roztworem, zanurz głębiej elektrodę.
Odczyty niestabilne podczas kalibracji	a) Zabrudzony lub zatkany łącznik elektrolityczny. b) Wadliwy kontakt wtyczki. c) Brak lub zbyt niski poziom roztworu odniesienia.	a) Oczyść łącznik zgodnie z zaleceniami podanymi w rozdziale „Czyszczenie elektrody”. b) Odłącz i ponownie podłącz wtyczkę elektrody. c) Sprawdź poziom roztworu odniesienia i uzupełnij go zgodnie z zaleceniami podanymi w rozdziale „Wymiana roztworu odniesienia”.
Przesunięcie punktu zerowego lub odczyty poza zakresem regulacji miernika.	a) Kalibracja za pomocą niewłaściwych, zanieczyszczonych lub przeterminowanych buforów. b) Nadmierne rozcieńczenie roztworu odniesienia. W buforze o pH 7 elektroda wykazuje ujemne wartości potencjału (w mV). c) Niewłaściwe nawilżenie membrany. W buforze o pH 7 elektroda wykazuje dodatnie wartości mV. d) Zanieczyszczenie łącznika elektrolitycznego. e) Elektroda jest zbyt stara. W buforze o pH 7 elektroda wykazuje dodatnie wartości potencjału (w mV).	a) Sprawdź czy roztwory buforowe nie zostały zamienione, w razie potrzeby wymień na świeże i ponownie skalibruj elektrodę, według zaleceń podanych w rozdziale „Kalibracja elektrody”. b) Gdy elektroda pracowała przez dłuższy czas w wodzie lub w roztworach rozcieńczonych wymień roztwór odniesienia na świeży, zgodnie z zaleceniami podanymi w rozdziale „Wymiana roztworu odniesienia”. c) W elektrodzie nowej lub przechowywanej na sucho, należy odpowiednio nawilżyć membranę, zgodnie z zaleceniami podanymi w rozdziale „Wstępne przygotowanie elektrody”. d) Sprawdź barwę łącznika elektrolitycznego, gdy jest ciemna lub pokryta osadem oczyść go zgodnie z zaleceniami podanymi w rozdziale „Czyszczenie elektrody”. e) Spróbuj zregenerować jonoczułą membranę, zgodnie z zaleceniami podanymi w rozdziale „Regeneracja elektrody”. Jeżeli osiągi elektrody nie ulegną poprawie, wymień ją na nową.
Niestabilne odczyty i nieoczekiwane przesunięcia wskazań pod-	a) Zanieczyszczona membrana lub częściowo zablokowany łącznik b) Oddziaływanie innych	a) Oczyść łącznik elektrolityczny i membranę zgodnie z zaleceniami podanymi w rozdziale „Czyszczenie elektrody”. b) Sprawdź przesunięcie potencjału kalibrując

Objawy	Prawdopodobne przyczyny	Postępowanie
czas pomiarów.	<p>urządzeń elektrycznych, pracujących w zbiorniku.</p> <p>c) Oddziaływanie ładunków elektrostatycznych gromadzących się na odzieży i powierzchniach z tworzyw sztucznych.</p> <p>d) Zbyt niska przewodność badanej wody.</p>	<p>elektrodę w zlewkach. Odłącz uziemienie pH-metru, lub podłącz uziemienie urządzeń zakłócających w miejscu odległym od elektrody pH.</p> <p>c) Zmień odzież z włókien sztucznych na bawełnianą, zastosuj nawilżacz powietrza w pomieszczeniu lub podłącz półogniwo odniesienia (obudowę wtyczki) do uziemienia.</p> <p>d) Nie stosuj elektrody w wodach wysokiej czystości (np. w wodzie oczyszczonej metodą odwrotnej osmozy) lub zmień elektrodę na posiadającą szlifowy łącznik elektrolityczny.</p>
Zbyt niskie nachylenie	<p>a) Kalibracja za pomocą niewłaściwych, zanieczyszczonych lub przeterminowanych buforów.</p> <p>b) Zanieczyszczenie membrany lub łącznika elektrolitycznego.</p> <p>c) Niewłaściwe nawilżenie membrany.</p> <p>d) Elektroda jest zbyt stara.</p> <p>e) Zawilgocenie wtyczki.</p> <p>f) Uszkodzenie wewnętrznej izolacji przewodu.</p>	<p>a) Sprawdź zastosowane roztwory buforowe, w razie potrzeby wymień na świeże i ponownie skalibruj elektrodę, zgodnie z zaleceniami podanymi w rozdziale „Kalibracja elektrody”.</p> <p>b) Oczyszcz łącznik elektrolityczny i membranę zgodnie z zaleceniami podanymi w rozdziale „Czyszczenie elektrody”.</p> <p>c) Gdy elektroda jest nowa lub przechowywana na sucho, należy odpowiednio nawilżyć membranę, zgodnie z zaleceniami podanymi w rozdziale „Wstępne przygotowanie elektrody”.</p> <p>d) Zregeneruj jonoczułą membranę, zgodnie z zaleceniami podanymi w rozdziale „Regeneracja elektrody”. Jeżeli osiągi elektrody nie ulegną prawie, wymień ją na nową.</p> <p>e) Dokładnie wysusz wtyczkę strumieniem ciepłego powietrza i ponownie skalibruj elektrodę.</p> <p>f) Sprawdź przewód. Jeżeli został nadcięty, nadmiernie ściśnięty, nadtopiony lub przypalony, wymień elektrodę na nową.</p>
Powolne, reagowanie elektrody na zmiany pH, pełzający odczyt.	<p>a) Niewłaściwe nawilżenie membrany.</p> <p>b) Elektroda jest zbyt stara.</p> <p>c) Zanieczyszczenie membrany lub łącznika elektrolitycznego.</p> <p>d) Zbyt niski poziom roztworu odniesienia</p> <p>e) Nadmierne rozcieńczenie roztworu odniesienia.</p> <p>f) Zbyt niska przewodność badanej wody.</p> <p>g) Zmiana temperatury podczas pomiaru.</p>	<p>a) W elektrodzie nowej lub przechowywanej na sucho, należy odpowiednio nawilżyć membranę, zgodnie z zaleceniami podanymi w rozdziale „Wstępne przygotowanie elektrody”.</p> <p>b) Zregeneruj jonoczułą membranę, zgodnie z zaleceniami podanymi w rozdziale „Regeneracja elektrody”. Jeżeli osiągi elektrody nie ulegną prawie, wymień ją na nową.</p> <p>c) Oczyszcz łącznik elektrolityczny i membranę zgodnie z zaleceniami podanymi w rozdziale „Czyszczenie elektrody”.</p> <p>d) Uzupelnij roztwór odniesienia zgodnie z zaleceniami podanymi w rozdziale „Wstępne przygotowanie elektrody”.</p> <p>e) Gdy elektroda pracowała przez dłuższy czas w wodzie lub w roztworach rozcieńczonych wymień roztwór odniesienia na świeży, zgodnie z zaleceniami podanymi w rozdziale „Wymiana roztworu odniesienia”.</p> <p>f) Nie stosuj elektrody w wodach wysokiej czystości (np. w wodzie oczyszczonej metodą odwrotnej osmozy) lub zmień elektrodę na posiadającą szlifowy łącznik elektrolityczny.</p> <p>g) Przed przystąpieniem do kalibracji i pomiaru, wyrównaj temperatury buforów i badanej wody.</p>

Objawy	Prawdopodobne przyczyny	Postępowanie
		Podczas pomiaru unikaj zmian temperatury elektrody lub zastosuj automatyczną kompensację temperatury.

Akcesoria dostępne opcjonalnie

- Roztwór buforowy o pH $4,00 \pm 0,02$ (dla 20°C), o obj. 100 ml (SB04-10M) lub 250 ml (SB04-25M).
- Roztwór buforowy o pH $7,00 \pm 0,02$ (dla 20°C), o obj. 100 ml (SB07-10M) lub 250 ml (SB07-25M).
- Roztwór buforowy o pH $9,00 \pm 0,02$ (dla 20°C), o obj. 100 ml (SB09-10M) lub 250 ml (SB09-25M).
- Roztwór magazynowy do przechowywania elektrody i nawilżania membrany o objętości 100 ml (SE01-100) lub 250 ml (SE01-250).
- Roztwór odniesienia o podwyższonej lepkości, do uzupełniania półogniwa odniesienia o obj. 100 ml (SE03-100) lub 250 ml (SE03-250).
- Roztwór do czyszczenia łączników elektrolitycznych z osadu siarczku srebra, o objętości 100 ml (SC01-100) lub 250 ml (SC01-250).
- Roztwór do czyszczenia z osadu protein, o obj. 100 ml (SC02-100) lub 250 ml (SC02-250).
- Roztwór do regeneracji szklanej membrany, o obj. 100 ml (SC03-100) lub 250 ml (SC03-250).
- Butelka nawilżająca – do nawilżania membrany i przechowywania lub czyszczenia elektrody.
- Przewód przedłużający ze złączami BNC, o standardowej długości 1 m, typu BNCW-BNCG.
Zamówienia na przewody o innej długości wymagają dodatkowych uzgodnień z producentem.

Dane techniczne elektrody

Zakres pomiarowy	0...14 pH
Zakres temperatury	0...70°C
Półogniwo odniesienia	Ag/AgCl
Roztwór odniesienia	3 M KCl + AgCl
Rodzaj łącznika	ceramiczny
Punkt zerowy ($\text{pH}_{E=0}$)	$7,0 \pm 0,5$ pH (0 ± 30 mV)
Rezystancja membrany	100...200 M Ω (20°C)
Rezystancja łącznika	poniżej 1 k Ω (20°C)
Średnica korpusu	$12,0 \pm 0,5$ mm
Długość korpusu	120 ± 5 mm
Minimalne zanurzenie	30 mm
Maksymalne zanurzenie	100 mm
Materiał korpusu	szkło
Materiał oprawki	polipropylen
Długość przewodu	ok. 2 m
Wtyczka	BNC

Producent

HYDROMET
Spółka Cywilna
Justyna Krakowczyk i Adam Krakowczyk
44-100 Gliwice, ul. Karola Miarki 12
tel./fax (032) 234 55 37
e-mail: hydromet@hydromet.com.pl