

**Описание программы «STM32F100» и работа на
кулонометрических титраторах Фишера «Эксперт-007М»,
«Эксперт-007М-А» «Эксперт-007М-АП»
Руководство оператора**



Москва 2018

Поздравляем Вас!

Вы приобрели прибор «ЭКСПЕРТ-007М» с новой версией программы, которая сделает работу на Вашем приборе максимально удобным и сэкономит Ваше время.

Версия программы STM32F100 прошита в кулонометрический титратор Фишера и предоставляет следующие дополнительные возможности по сравнению с предыдущими версиями:

1. Позволяет автоматически компенсировать нежелательные побочные реакции, протекающие в реактиве Фишера за счёт самого реактива
2. Проводит автоматическую компенсацию дрейфа конечной точки титрования
3. Проводит статистическую обработку полученных данных.

Перед работой внимательно прочитайте описание программы!

Желаем Вам успеха в работе на титраторе с программой «KF»

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ.....	3
2. ОСОБЕННОСТИ РЕАКТИВА ФИШЕРА.....	3
3. ЭЛЕМЕНТЫ УПРАВЛЕНИЯ ПРОГРАММЫ.....	4
4. РАБОТА НА ТИТРАТОРЕ.....	11
4.1. Приготовление реактива Фишера.....	11
4.2. Подготовка ячейки к работе.....	11
4.3. Подготовка прибора.....	12
4.4. Приведение реактива в точку эквивалентности.....	12
4.5. Проведение измерений.....	13

1. Введение

Научно-производственное предприятие ООО «Эконикс-Эксперт» производит микропроцессорные кулонометрические титраторы Фишера **«Эксперт-007М»**, **«Эксперт-007М-А»** **«Эксперт-007М-АП»** снабженные программой, прошитой в память прибора, позволяющей управлять процессом титрования в режиме максимально удобном для пользователя.

Ниже приводятся указания по работе и использованию программы STM32F100.

2. Особенности реактива Фишера.

Известно, что в реактиве Фишера могут протекать (в зависимости от его состава) различные аналитические реакции:



Реакция (1) протекает в безметанольном реактиве, реакция (3) в реактиве, в котором мало пиридина (менее 10 % об.) и лишь реакция (2) характерна для реактива Фишера обычного состава.

В отсутствие молекул воды может также протекать реакция:



Реакции (3) и (4) приводят к постепенному накоплению в реактиве Фишера диметилсульфата, который способен метилировать метанол:



что было доказано методами потенциометрии, вольтамперометрии и ЯМР 1H и ^{13}C [1]. С другой стороны, накопление гидросульфата может приводить к образованию воды, что и является причиной нестабильности реактива Фишера.



Выделяющаяся вода по реакции (6) – причина нестабильности реактива Фишера.

Программа «KF». Позволяет компенсировать возможные нестабильности в работе.

3. Элементы управления программы

Если Вы недостаточно знакомы с работой на кулонометрическом титраторе и элементами управления, рекомендуется прочитать руководство по эксплуатации и данный раздел и кратко с ними ознакомиться.

Подключить титратор к сети 220 В переменного тока через оригинальный блок питания.

Войти в меню установки параметров при помощи клавиши «ПРМ». На дисплее прибора появится информация:

«Титратор по методу
К.Фишера»

KF31S32-23.03..2004 г.

ЭКСПЕРТ-007

Номер прибора № XX

Номер прибора

Для просмотра параметров в возрастающем порядке используйте клавишу «▶», а в обратном порядке – клавишу «◀». В данном режиме титратора содержатся следующие параметры:

Ток генерации:

Начальный ток, % – значение силы начального тока в процентах от максимального тока диапазона. Начальный ток пропускается через реактив Фишера до внесения пробы для достижения заданных начальных условий; Для изменения нажмите «ЧИСЛ» и с клавиатуры введите нужное число.

Основной ток, % – значение силы основного тока в процентах от максимального тока диапазона. Основной ток используется для проведения основной стадии (~90÷98 %) электролиза, пока разность потенциалов индикаторной системы не снизилась до “уровня уменьшения”. Для изменения нажмите «Ф1» и с клавиатуры и введите нужное число.

Конечный ток, % - значение силы конечного тока в процентах от максимального тока диапазона. Конечный ток используется для проведения финальной (~2÷10 %) стадии электролиза после снижения разности потенциалов индикаторной системы ниже “уровня уменьшения”. Для изменения нажмите «ПРМ» и с клавиатуры введите нужное число.

Время перемешивания, с – промежуток времени между достижением разности потенциалов индикаторной системы “уровня уменьшения” (порог срабатывания) после внесения пробы и началом пропускания основного тока, предназначенный для гомогенизации анализируемого раствора

перемешиванием. Для ввода требуемого значения нажмите «ЧИСЛ» и с клавиатуры введите нужное число.


Эквивалент, г/моль – значение M/Z для данного вида анализируемого вещества (для воды $M/Z = 9,0080$ г/моль);

Поправка экв. – в идеальном случае протекания реакции эта величина равна 1.000, но в зависимости от добавок в реактиве Фишера может отклоняться от теоретического.

Для определения поправки эквивалента перед началом измерений рекомендуется 2 раза оттитровать по 1 мкл воды, которая будет внесена в ячейку с помощью микрошприца на 1 мкл. Среднее этих двух измерений может быть использовано, как поправка экв.

Дрейф: При работе с реактивом Фишера имеет место дрейф КТТ вследствие внутренних процессов или поступления воды из неучтенных источников. Дрейф критичен только для кулонометрического титрования.

Скорость дрейфа, мг/с – скорость самопроизвольного изменения содержания воды, вызванное недостаточной герметизацией ячейки (например, абсорбция атмосферной воды спирто-пиридиновым раствором). Может быть измерена по показаниям индикаторной системы за период “ожидания дрейфа” или, если эта характеристика известна для данной конструкции ячейки, априори введена пользователем «ЧИСЛ». Через дробь указан процент от подтитровывающего тока в % от 0 до 100. Установка

подтитровывающего тока осуществляется кнопкой 

Допуск дрейфа, мВ/мкА – максимальное отклонение измеренного значения индикаторной системы от исходного («уровня измерения»), при котором считают достигнутым первоначальное состояние фонового электролита (реактива Фишера) и происходит отключение начального тока;

Время дрейфа, с – промежуток времени, по истечению которого при отклонении измеренного значения разности потенциалов индикаторной системы от исходного («уровня измерения»), титратор, пропуская через

фоновый электролит начальный ток, автоматически доводит состояние индикаторной системы до первоначального значения. По израсходованному на данной стадии количеству электричества рассчитывается скорость дрейфа, которая используется для коррекции конечного результата измерений содержания воды в анализируемой пробе;

Коэффициент дрейфа: 100%

Интервал верхнего порога подтитровки (подтитровка да): значение разности потенциалов (тока) мВ(мкА) между уровнем измерения и реальным значением электродной системы в режиме ожидания. Если индикаторное напряжение вследствие дрейфа отклониться более чем на заданное количество мВ (мкА) прибор начнет пропускать подтитровывающий (маленький) ток для поддержания КТТ.



(Подтитровка нет): отключение режима автоматического подтитровывания (для реактивов, которые могут иметь отрицательный дрейф вследствие образования в нем избытка йода под действием света).

Изменение кнопки  1 и .

Допуск при измерении уровня мВ (мкА) разность потенциалов (токов) в мВ (мкА) при котором уровень измерения считается достигнутым.

Ток 5 мА – точное значение максимальной силы основного тока электролиза $I \approx 5$ мА, в частности, используемого для диапазона «10 мг». При этом результат измерения будет представлен в мкг H_2O в образце;

Ток 50 мА – точное значение максимальной силы основного тока электролиза $I \approx 50$ мА, в частности, используемого для диапазона «100 мг». При этом результат измерения будет представлен в мг H_2O в образце;

Для корректировки какого-либо параметра выберите необходимый параметр, используя клавиши  и . Нажмите кнопку соответствующую кнопку для коррекции «ЧИСЛ», «Ф», «ПРМ» и на дисплее появится надпись:

«Введите число»

Введите нужное значение нажатием клавиш с цифрами от [0] до [9], с десятичной точкой и символом “минус”. По окончании ввода нажмите кнопку

ВВОД

. На дисплее появится надпись:

«Ввод изменения?

Да – ВВОД Нет - ОТМ»

Нажмите кнопку **ОТМ** при ошибочном вводе или кнопку **ВВОД** для установки новых значений параметров измерений.

В нижнем правом углу дисплея имеется номер программы измерений в квадратных скобках это показывает, что данный параметр варьируется в различных программах.

Изменение номера программы при данном параметре производят нажатием клавиш **3** (увеличение на единицу) и **1** (уменьшение на единицу).

Для выхода из режима просмотра и установки параметров измерений нажмите кнопку **ОТМ**. На дисплее появится изображение (см. рис.5) с новыми значениями параметров.

Примечание 1 - В режиме просмотра и установки точных значений силы тока 5 и 50 мА реальные значения защищены паролем.

Весы в измерении – «да» или «нет», кнопки **1** и **3**

При включенной опции «да» перед началом выполнения измерения прибор будет запрашивать M1- масса шприца с навеской, а после измерения M2 – масса шприца без навески. По разнице этих данных прибор автоматически рассчитает массу навески и проведет необходимые расчеты.

При выключенной опции «нет» масса навески вводится с клавиатуры вручную клавишей **MV 2**.

Примечание 2 - Ввод массы навески анализируемой пробы осуществляется без входа в режим просмотра и установки параметров. Нажмите кнопку **MV 2**. На дисплее появится надпись:

«Ввод массы

5.000

На одну пробу?»

Да – ВВОД Нет - ОТМ»

- Для ввода массы единичной навески для данного номера измерения нажмите кнопку **ВВОД**. На дисплее появится надпись:

«Введите число»

Введите нужное значение в миллиграммах и нажмите кнопку **ВВОД**. Введенное значение навески будет использоваться для расчёта измеренной концентрации только в этом измерении.

- Если проводятся измерения серии проб с одинаковыми массами навесок, то после сообщения «Ввод массы» нажмите кнопку **ОТМ** и на дисплее появится надпись:

«Ввод массы

5.000

На все пробы?

Да – ВВОД Нет - ОТМ»

Нажмите кнопку **ВВОД**, введите нужное значение и ещё раз нажмите кнопку **ВВОД**.

Введенное значение навески будет использоваться для расчёта измеренной концентрации для всех измерений на данной программе.

Поверка (да, нет) – при включенной опции прибор переходит в режим поверки. Запрещается эксплуатация прибора при включенном режиме поверки. «Ф1»

2.1.1. Определение параметров дрейфа

2.3.3.1 Введите в режиме просмотра и корректировки параметров значения силы начального тока, время ожидания дрейфа (~300-400 с) и допуска разности потенциалов (~10-20 мВ)/(80мкА)

2.3.3.2. Выведите ячейку на рабочий режим в соответствии с 2.3.5.1.

2.3.3.3 Нажмите кнопку ^{ИЗМ ДРФ 6} и на дисплее (см. рис.5) рядом с номером программы в квадратных скобках появится символ пропуска тока электролиза «i», а в следующей строке сообщение «Уст. в начало»;

2.3.3.4 После того, как значение разности потенциалов индикаторной системы достигнет “уровня измерения”, сообщение «Уст. в начало» сменится сообщением «Ожидание дрф». По истечению установленного промежутка времени ожидания прибор доведёт разность потенциалов до первоначального значения, измерит израсходованное количество электричества. На дисплее появится рассчитанная скорость дрейфа. Значение скорости дрейфа автоматически вводится в значение соответствующего установочного параметра для данной программы измерений.

Для просмотра параметров в возрастающем порядке используйте клавишу «▶», а в обратном порядке – клавишу «◀». В данном режиме титратора содержатся следующие параметры:

Уровень уменьшения, мВ - установка значения уровня индикаторной системы при достижении которого начинается процесс электролиза и пропускание тока через реактив Фишера. Увеличение значения потенциала индикаторной системы после внесения в ячейку пробы анализируемого вещества происходит вследствие уменьшения количества йода по реакции Фишера в присутствии воды, содержащейся в пробе.

В то же время, данное значение является указанием, при каком значении индикаторной системы в финальной стадии измерения автоматически производится уменьшение силы тока от основного до конечного значения. Уменьшение силы тока при приближении к конечной точке и, соответственно, при резком изменении состояния системы на скачке титрования позволяет повысить точность измерения вследствие компенсации инерционности индикаторной системы;

Уровень измерения, мВ - установка «исходного» и «конечного» значений индикаторной системы. (По ГОСТ 24614 величина составляет 20-50 мВ).

Если первоначально реальное значение отличается от заданного, то после запуска измерений клавишей «изм 4» титратор, автоматически пропуская через реактив Фишера начальный ток, автоматически доводит состояние индикаторной системы до указанного значения, химически связывая по реакции Фишера содержащуюся в электролите воду. Таким образом, далее в процессе кулонометрического титрования будет производиться определение воды, только внесенной с анализируемой пробой. «Исходное» значение в тоже время является «конечным», то есть процесс электролиза происходит до тех пор, пока состояние индикаторной системы не будет равным «исходному» значению;

Начальный ток, % – значение силы начального тока в процентах от максимального тока диапазона. Начальный ток пропускается через реактив Фишера до внесения пробы для достижения заданных начальных условий;

Основной ток, % – значение силы основного тока в процентах от максимального тока диапазона. Основной ток используется для проведения основной стадии (~90÷98 %) электролиза, пока разность потенциалов индикаторной системы не снизилась до “уровня уменьшения”;

Конечный ток, % – значение конечного силы тока в процентах от максимального тока диапазона. Конечный ток используется для проведения финальной (~2÷10 %) стадии электролиза после снижения разности потенциалов индикаторной системы ниже “уровня уменьшения”;

Время перемешивания, с – промежуток времени между достижением разности потенциалов индикаторной системы “уровня уменьшения” после внесения пробы и началом пропуска основного тока, предназначенный для гомогенизации анализируемого раствора перемешиванием;

Эквивалент, г/моль – значение M/Z для данного вида анализируемого вещества (для воды $M/Z = 9,0080$ г/моль); Как видно из главы 2 «Особенности реактива Фишера» Моль/эквивалент может изменяться в зависимости от примененного вида реактива.

Поправка экв. – в идеальном случае протекания реакции эта величина равна 1.000, но в зависимости от добавок в реактиве Фишера может отклоняться от теоретического.

Для определения поправки эквивалента перед началом измерений рекомендуется 2 раза оттитровать по 1 мкл воды, которая будет внесена в ячейку с помощью микрошприца на 1 мкл. Среднее этих двух измерений может быть использовано, как поправка экв.

Коэффициент дрейфа – 100%

Скорость дрейфа, мг/с – скорость самопроизвольного изменения содержания воды, вызванное недостаточной герметизацией ячейки (например, абсорбция атмосферной воды спирто-пиридиновым раствором) или см. п. 2. Может быть измерена по показаниям индикаторной системы за период “ожидания дрейфа” или, если эта характеристика известна для данной конструкции ячейки, априори введена пользователем. Через дробь в опции указывается ток в % от максимального тока диапазона, которым будет осуществляться подтитрование при удержании ячейки в рабочем состоянии (точке эквивалентности). Чтобы изменить этот параметр на меньший или на больший необходимо нажать на клавишу Ф1 и набрать на клавиатуре прибора желаемое значение (например 30)

Допуск дрейфа, мВ – максимальное отклонение измеренного значения индикаторной системы от исходного («уровня измерения»), при котором считают достигнутым первоначальное состояние фонового электролита (реактива Фишера) и происходит отключение начального тока; Рекомендуется 10 мВ.

Ожидание дрейфа, с – промежуток времени, по истечению которого при отклонении измеренного значения разности потенциалов индикаторной системы от исходного (“уровня измерения”), титратор, пропуская через фоновый электролит начальный ток, автоматически доводит состояние индикаторной системы до первоначального значения. По израсходованному на данной стадии количеству электричества рассчитывается скорость дрейфа, которая используется для коррекции конечного результата измерений содержания воды в анализируемой пробе. Для проведения ряда измерений важно, чтобы время ожидания дрейфа было больше времени измерения (титрования) например 300 с, 600 с или 1000с.

Допуск подтитр. мВ – максимальное отклонение индикаторного напряжения от уровня измерения в период ожидания между измерениями при превышении которого прибор будет включать подтитровывающий генераторный ток необходимой полярности.

4. Работа на титраторе

4.1. Приготовление реактива Фишера (классический реактив)

- В соответствии с методикой выполнения измерений (МВИ) подготовьте реактив Фишера
- Работать с реактивом возможно только под тягой
- Смешайте компоненты реактива в соотношении 1:2.17 (Одна часть реактива с сернистым газом и 2,17 части реактива с йодом)
- Реактив необходимо выдержать после смешивания не менее 24 часов.

Возможно использование специализированного реактива Фишера для кулонометрического титрования. Эти реактивы как правило готовы к употреблению.

Анодный раствор (светлый) заливают в анодное пространство ячейки (около 120 мл). В катодное пространство наливают катодный (темный) реактив.

4.2. Подготовка ячейки к работе

- Поместите перемешивающий стержень магнитной мешалки в ячейку
- Заполните хлор-кальциевую трубку осушителем.
- В соответствии с руководством по эксплуатации соберите ячейку:

Перемешивание происходит в ячейке по часовой стрелке!

Расположение электродов:

Анод - (электрод с красной клеммой) и

Катод - (электрод с черной клеммой) должны находиться в соседних посадочных местах

Катод должен быть помещен в катодную камеру.

На аноде образуется йод.

Для того чтобы образовавшийся йод, сразу не попадал на измерительный (двойной) электрод, вызывая нестабильность показаний, необходимо расположить измерительный электрод до анода.

Порт ввода должен располагаться перед измерительным электродом (чтобы прибор мог моментально обнаружить внесенную с пробой воду).

Нельзя располагать измерительный электрод между **анодом** и **катодом**, так как при протекании тока на индикаторный электрод будет наложено напряжение от генераторной цепи.

- Поставьте ячейку на магнитную мешалку и подключите электроды к соответствующим клеммам: анод к красной клемме (+), катод к черной клемме (-), индикаторные электроды к соответствующим клеммам блока коммутации.
- Налейте реактив в кулонометрическую ячейку, примерно 120-150 мл

4.3. Подготовка прибора

- Подключите блок коммутации к разъему «УПР» на задней панели измерительного преобразователя
- Включите прибор в сеть переменного тока 220 В при помощи оригинального блока питания (стержень магнитной мешалки начнет перемешивать электролит в ячейке по часовой стрелке.
- Показания на дисплее: 0 мВ
- Установите диапазон измерения клавишей «ДИАП» на соответствующий диапазон измерений 100 мг
- Войдите в меню установки параметров «ПРМ 9»проконтролируйте следующие значения параметров, согласно таблице 1:

Таблица 1

Наименование	Ед. изм	Значение параметра для диапа:	
Диапазон	мг	100	10
Уровень уменьшения	мВ	100	100
Уровень измерения	мВ	От 20 до 50 (30)	
Начальный ток	%	100 (50)	100
Основной ток	%	100	100
Конечный ток	%	100 (50)	100
Время перемешивания	с	Согласно МВИ	
Эквивалент		9.008	
Поправка экв		1.0	
Коэфф. Дрейфа	%	100	
Скорость дрейфа	Мг/с	0.00000/20	
Допуск дрейфа	мВ	10	
Ожидание дрейфа	с	300	
Допуск подтитровывания	мВ	20	
Фильтр изм.		4	
Ток электродов	мкА	2 (2.17)	

4.4. Приведение реактива в точку эквивалентности

для классического 2-х компонентного реактива!

- Титр свежеприготовленного реактива Фишера от 3,5 до 5 в зависимости от производителя. Как правило - 3,7.

Добавьте в ячейку дистиллированную воду примерно $3,7 \times 150 = 555$ мкл

Если у реактива указан титр, то умножьте титр на количество залитого реактива и внесите чуть меньше

- Следите за цветом реактива в ячейке. Как только цвет реактива начнет светлеть, следите за потенциалом на приборе. Он должен отклониться от 0 мВ. Далее осторожно добавляйте по 1-2 мкл дистиллированной воды для возрастания потенциала до значения индикаторной системы в точке эквивалентности (от 20 до 50 мВ)
- Если при приведении реактива в точку эквивалентности потенциал возрос до 300-400 мВ (как правило 360 мВ), нажмите кнопку измерение и подождите некоторое время, пока прибор не оттитрует избыток внесённой воды.
- Убедитесь, что индикаторный потенциал колеблется вблизи точки эквивалентности (уровня измерения)
- После этих операций титратор готов к работе.

Реактивы для кулонометрического титрования

Уже готовы к работе: Выдерживать реактив сутки не надо, через 10-15 мин можно проводить измерения.

Однокомпонентный реактив заливается и в катодную и в анодную камеры

Двухкомпонентный реактив анодный раствор заливается в анодную камеру 110-120 мл, катодный раствор в катодную камеру до уровня чуть ниже (3-4 мм) чем реактив в анодной камере.

Добавить или йод (если потенциал 400) или воду (если потенциал 0) микролитровым шприцом (чтобы не промахнуться))

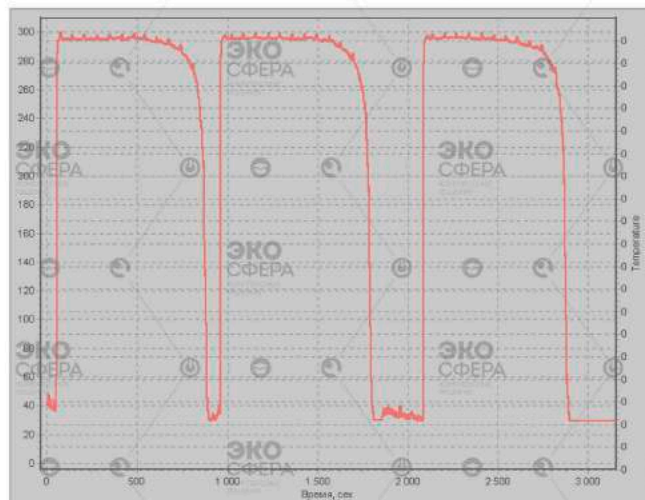
- Если реактив обводнен (потенциал 300-400 мВ и не опускается к точке эквивалентности), то можно добавить в ячейку кристаллический йод (по кристаллику, пока потенциал индикаторной системы не достигнет значения 20-50 мВ. Выдержать в точке эквивалентности реактив 5-10 минут для стабилизации.
- Нажать кнопку ИЗМ и ...
- Провести первое титрование (важно подобрать массу навески так, чтобы прибор оттитровывал 0.5 1мг воды, это связано с оптимальным временем титрования, в противном случае время измерения будет значительным 20-30 мин)

Если йода добавлено много, то доведение до точки эквивалентности так же как описано ранее.

4.5. Проведение измерений

- В руководстве по эксплуатации описана процедура измерений на кулонометрическом анализаторе
- Рекомендуется опробовать свойства реактива оттитровав по 1-2 мкл дистиллированной воды по среднему значению (если оно отличается от теоретического более чем на $\pm 2\%$ ввести в опцию (**поправка экв.**) среднее арифметическое значение между этими 2-я измерениями.

- При желании, можно наблюдать за процессом титрования на дисплее персонального компьютера, запустив соответствующую программу (см комплект поставки).



На рисунке представлены кривые последовательного титрования 1 мкл воды на 50% токе на экране компьютера. Остальные функции программы (измерение дрейфа, измерение воды с учетом дрейфа) точно соответствуют руководству по эксплуатации.

Желаем Вам успешной работы на анализаторе «ЭКСПЕРТ-007М»