

**Руководство по ионселективным  
электродам perfectION™**

**perfectION™**

**комбинированный хлорид-  
селективный электрод**

Успешное ионселективное  
измерение



**METTLER TOLEDO**

## Оглавление

<b>1. Введение</b>	<b>1</b>
<b>2. Необходимое оборудование</b>	<b>3</b>
<b>3. Подготовка к измерениям</b>	<b>4</b>
Подготовка электрода	4
Проверка функционирования электрода (крутизна)	6
Требования к пробам	7
Рекомендации по выполнению измерений	7
Хранение и техническое обслуживание электрода	9
Последовательное разбавление	11
<b>4. Аналитические методы</b>	<b>12</b>
Прямая калибровка	14
Измерения в области низких концентраций	17
Добавление известного	19
<b>5. Характеристики электрода</b>	<b>25</b>
Выходной сигнал электрода	25
Повторяемость	26
Влияние температуры	26
Мешающие ионы	27
Использование окисляющего реагента	28
Комплексообразование и выпадение осадка	28
Теория работы	29
<b>6. Устранение неисправностей</b>	<b>31</b>
Перечень контрольных операций при поиске неисправностей	34
<b>7. Информация для заказа</b>	<b>37</b>
<b>8. Технические характеристики электрода</b>	<b>39</b>

Введение

Необходимое оборудование

Подготовка к измерениям

Аналитические методы

Характеристики электрода

Устранение неисправностей

Информация для заказа

Технические характеристики электрода



## 1. Введение

Настоящее руководство пользователя содержит указания по подготовке к работе, эксплуатации и техническому обслуживанию хлорид-селективного электрода (ИСЭ). Кроме того, руководство содержит описания общих аналитических процедур, характеристики электрода и описание теории его работы. Хлорид-селективные электроды обеспечивают простоту, высокую скорость, точность и экономичность измерений концентрации свободных хлорид-ионов в водных растворах.

### **Комбинированный хлорид-селективный электрод perfectION™**

Измерительный электрод и электрод сравнения конструктивно объединены в один электрод, что позволяет уменьшить необходимый объем пробы и снизить количество отходов. Встроенная диафрагма системы сравнения Click & Clear™ устойчива к загрязнению и обеспечивает высокую скорость установления и стабильность показаний.

Комбинированный хлорид-селективный электрод perfectION™ выпускается в модификациях с разъемом BNC (номер заказа 51344706) и разъемом Lemo (номер заказа 51344806) для подключения к титраторам METTLER TOLEDO.



## 2. Необходимое оборудование

1. Иономер METTLER TOLEDO, например, настольный измеритель SevenMulti™, или портативный измеритель SevenGo pro™, или титратор METTLER TOLEDO, например Тх (Т50, Т70, Т90) из серии Excellence или G20 из серии Compact  
Комбинированные ИСЭ METTLER TOLEDO можно использовать совместно с любым иономером, имеющим разъем типа BNC.
2. Комбинированный хлорид-селективный электрод perfectION™
3. Мешалка
4. Мерные колбы, мерные цилиндры, стаканы и пипетки
5. Полировальная лента для полировки загрязненного или эродированного чувствительного элемента.
6. Дистиллированная или деионизированная вода
7. Раствор для заполнения электрода сравнения Ion Electrolyte B (номер по каталогу 51344751)
8. Стандартный хлоридный раствор 1000 мг/л (номер по каталогу 51344772)
9. Регулятор ионной силы (ISA) для твердотельных ион-селективных электродов (номер по каталогу 51344760).  
Используется для выравнивания ионной силы проб и стандартов.
10. Окисляющий реагент для устранения мешающих ионов, см. раздел «Использование окисляющего реагента».

### **Указания по приготовлению:**

*Окисляющий реагент — отвесить 15 г бромата натрия ( $\text{NaBrO}_3$ , чда) в мерную колбу емкостью 1 000 мл.*

*Добавить 950 мл азотной кислоты ( $\text{HNO}_3$ ) в концентрации 1 моль/л и тщательно перемешивать до полного растворения осадка.*

### 3. Подготовка к измерениям

#### Подготовка электрода

Снимите защитный транспортировочный колпачок с чувствительного элемента. Сохраните защитный колпачок. Залейте в электрод электролит Ion Electrolyte B.

#### Заливка электролита:

1. Установите колпачок с откидным носиком на бутылку с раствором для заполнения электрода и поднимите носик колпачка в вертикальное положение.
2. Введите носик в заливочное отверстие в наружном корпусе электрода и залейте небольшое количество раствора в камеру сравнения электрода. Переверните электрод, чтобы смочить кольцевое уплотнение, затем верните его в нормальное положение.
3. Удерживая электрод за корпус одной рукой, нажмите большим пальцем на колпачок электрода, чтобы слить несколько капель электролита.
4. Отпустите колпачок электрода. Если гильза не возвращается в исходное положение, убедитесь в том, что кольцевое уплотнение смочено раствором, и повторите действия п. 2–4.
5. Залейте электролит до уровня заливочного отверстия.

**Примечание:** доливку электролита следует производить каждый день перед началом использования электрода. Для обеспечения требуемого расхода электролита его уровень в электроде должен не менее чем на 2,5 см превышать уровень пробы в стакане. Заливочное отверстие в процессе выполнения измерений должно быть всегда открыто.



**Рис. 1.** Комбинированный хлорид-селективный электрод *perfectION™*

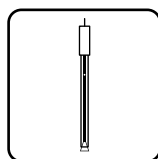


## Проверка функционирования электрода (крутизна)

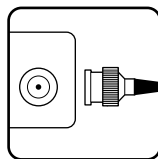
Описанную ниже процедуру можно использовать с большинством моделей измерителей для проверки функционирования электрода.

Описанная ниже процедура используется для измерения крутизны электрода. Крутизна определяется как изменение потенциала в милливольтках, соответствующее десятикратному изменению концентрации. Измерение крутизны характеристики — это лучший способ проверки функционирования электрода.

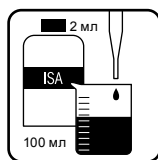
- 
1. Если электрод хранился в сухом состоянии, выполните операции, описанные в разделе «Подготовка электрода».



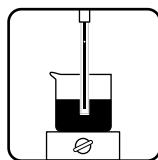
- 
2. Подключите электрод к анализатору, позволяющему измерять потенциал. Включите анализатор в режим измерения потенциала.



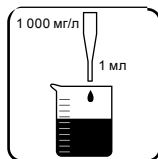
- 
3. Залейте 100 мл дистиллированной воды в стакан емкостью 150 мл и добавьте 2 мл регулятора ионной силы. Тщательно перемешайте раствор.



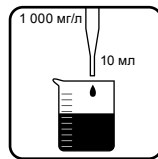
- 
4. Ополосните электрод дистиллированной водой и погрузите его в раствор, приготовленный на шаге 3.



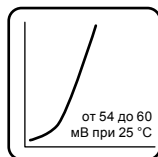
- 
5. Выберите стандартный хлоридный раствор с концентрацией 0,1 моль/л или 1 000 мг/л. С помощью пипетки введите 1 мл стандарта в стакан и тщательно перемешайте раствор. После установления показаний запишите измеренную величину электродного потенциала в милливольтках.



6. С помощью пипетки введите 10 мл того же стандарта в стакан и тщательно перемешайте раствор. После установления показаний запишите измеренную величину электродного потенциала в милливольтгах.



7. Разность между первым и вторым измеренными значениями потенциала определяется как крутизна электрода. При температуре раствора 25°C разность двух измеренных значений потенциала должна лежать в пределах от 54 до 60 мВ на декаду. Если разность значений потенциала выходит за пределы этого диапазона, см. раздел «Устранение неисправностей».



## Требования к пробам

Корпус хлоридного электрода из эпоксидного пластика устойчив к воздействию растворов неорганических веществ. Электрод допускается использовать для работы в повторно-кратковременном режиме в растворах, содержащих метанол, бензол или ацетон.

Пробы и стандарты должны иметь одну и ту же температуру. Температура не должна превышать 100°C.

## Рекомендации по выполнению измерений

Концентрация хлорида может быть выражена в молях на литр, миллиграмм-эквивалентах на литр, миллионных долях или любых других единицах концентрации (см. табл. 1).

**Таблица 1.** Коэффициенты пересчета единиц измерения концентрации хлорид-иона

моль/л	мг/л Cl <sup>-</sup>	% NaCl
10 <sup>-1</sup>	3 550	0,58%
10 <sup>-2</sup>	355	0,058%
10 <sup>-3</sup>	35,5	0,0058%
10 <sup>-4</sup>	3,55	0,00058%

- Всегда добавляйте по 2 мл регулятора ионной силы на 100 мл стандарта или пробы.
- Перемешивание всех стандартов и проб в ходе измерения следует выполнять с одинаковой интенсивностью. Температура раствора может повышаться под воздействием тепла, выделяемого магнитной мешалкой. Для исключения этого эффекта подложите под стакан прокладку из пробки, картона или пенополистирола.
- Проверяйте калибровку электрода через каждые два часа, помещая его в первый из используемых для калибровки стандартных растворов. В случае изменения измеряемого значения следует повторить процедуру калибровки электрода.
- Для выполнения калибровки используйте только свежеприготовленные стандартные растворы.
- Всегда промывайте электрод дистиллированной водой, перенося его из одного раствора в другой (см. раздел «Подготовка электрода»). После промывки встряхните электрод во избежание перекрестного загрязнения растворов. Не протирайте чувствительный элемент.
- Для достижения максимальной точности измерений все пробы и стандарты должны иметь одинаковую, комнатную температуру.
- Если при погружении электрода в раствор на поверхности чувствительного элемента образуются воздушные пузырьки, извлеките электрод из раствора и снова погрузите его.
- Увеличение времени установления показаний может указывать на образование отложений на поверхности чувствительного элемента. Для восстановления характеристик электрода следует отполировать чувствительную поверхность с помощью полировальной ленты. Отрежьте приблизительно 2,5 см полировальной ленты и круговыми движениями полируйте чувствительный элемент электрода в течение приблизительно 30 с. Перед использованием

ополосните электрод дистиллированной водой и выдержите в стандартном растворе в течение приблизительно 5 мин.

- Для проб с высокой ионной силой следует подготовить стандарты с составом, аналогичным составу пробы.
- Начните выполнение калибровки или измерения со стандарта или пробы с минимальной концентрацией.

## Хранение и техническое обслуживание электрода

### Хранение электрода

Электролит внутри хлоридного комбинированного электрода не должен испаряться, поскольку это приведет к кристаллизации. В перерывах между измерениями продолжительностью до одной недели электрод следует держать в стандартном хлоридном растворе с концентрацией 0,01 моль/л.

Если предполагаемый срок хранения превышает одну неделю, слейте из электрода электролит, промойте камеру электрода сравнения дистиллированной водой и храните электрод в сухом состоянии, закрыв чувствительный элемент защитным колпачком.

### Разборка и очистка

При наличии загрязнений или отложений электролита в области между гильзой наружного корпуса и внутренним конусом электрода их можно удалить путем промывки камеры электролитом. (Удерживая электрод за корпус, нажмите большим пальцем на колпачок электрода, чтобы слить весь электролит из камеры). При необходимости повторите эту процедуру несколько раз. Залейте в электрод электролит.

**Примечание:** в процессе нормальной эксплуатации производить разборку электрода не требуется и не рекомендуется. При необходимости тщательной очистки разборку электрода следует производить согласно приведенным ниже указаниям:

1. Наклоните электрод, чтобы электролит смочил кольцевое уплотнение на корпусе электрода. Удерживая электрод за корпус, нажмите большим пальцем на колпачок электрода, чтобы слить весь электролит из камеры.
2. Отверните колпачок, затем сдвиньте его и пружину вниз по кабелю электрода.
3. Удерживая наружный корпус электрода одной рукой, с усилием нажмите большим и указательным пальцами на резьбовую часть, чтобы отсоединить внутренний корпус от наружного.

4. Захватите конус чистой салфеткой и, осторожно поворачивая из стороны в сторону, извлеките его из наружного корпуса. Не прикасайтесь к грануле AgCl, установленной над конусом. Промойте дистиллированной водой наружную поверхность внутреннего корпуса электрода и наружный корпус целиком. Просушите все элементы на воздухе.

### **Сборка электрода**

1. Смочите кольцевое уплотнение на корпусе электрода каплей электролита. Вставьте внутренний корпус электрода резьбовой частью вперед в наружный корпус со стороны, имеющей конусную фаску и притертую поверхность.
2. Осторожно поворачивая из стороны в сторону внутренний корпус, введите его в наружный корпус таким образом, чтобы торцы обоих корпусов оказались заподлицо.
3. Установите пружину на корпус электрода и заверните колпачок. Залейте в электрод электролит согласно указаниям раздела «**Подготовка электрода**». После этого электрод готов к работе.

## Последовательное разбавление

Последовательное разбавление — это лучший метод приготовления стандартных растворов. Последовательное разбавление предполагает разбавление исходного стандарта с использованием мерной стеклянной посуды для получения второго стандартного раствора. Из второго стандарта также путем разбавления приготавливают третий стандарт и так далее — до получения требуемого ряда стандартных растворов.

1. Для того чтобы приготовить стандартный хлоридный раствор с концентрацией 100 мг/л: с помощью пипетки введите 10 мл стандарта 1000 мг/л в мерную колбу емкостью 100 мл. Долейте в колбу деионизированную воду до отметки и тщательно перемешайте.
2. Для того чтобы приготовить стандартный хлоридный раствор с концентрацией 10 мг/л: с помощью пипетки введите 10 мл стандарта 100 мг/л в мерную колбу емкостью 100 мл. Долейте в колбу деионизированную воду до отметки и тщательно перемешайте.
3. Для того чтобы приготовить стандартный хлоридный раствор с концентрацией 1 мг/л: с помощью пипетки введите 10 мл стандарта 10 мг/л в мерную колбу емкостью 100 мл. Долейте в колбу деионизированную воду до отметки и тщательно перемешайте.

Для приготовления стандартов с другими значениями концентрации используйте следующую формулу:

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2$$

$C_1$  = концентрация исходного стандарта

$V_1$  = объем исходного стандарта

$C_2$  = концентрация стандарта после разбавления

$V_2$  = объем стандарта после разбавления

Например, для того чтобы приготовить 100 мл стандартного хлоридного раствора с концентрацией 100 мг/л из стандартного раствора с концентрацией 260 мг/л:

$$C_1 = 100 \text{ мг/л}$$

$$V_1 = \text{неизвестный объем}$$

$$C_2 = 1 \text{ мг/л}$$

$$V_2 = 100 \text{ мл}$$

$$100 \text{ мг/л} * V_1 = 1 \text{ мг/л} * 100 \text{ мл}$$

$$V_1 = (1 \text{ мг/л} * 100 \text{ мл}) / 100 \text{ мг/л} = 1 \text{ мл}$$

Для того чтобы приготовить стандартный хлоридный раствор с концентрацией 1 мг/л, с помощью пипетки введите 1 мл стандарта 100 мг/л в мерную колбу емкостью 100 мл. Долейте в колбу деионизированную воду до отметки и тщательно перемешайте.



## 4. Аналитические методы

Разработано большое количество аналитических методов. Ниже приведено описание этих методов.

Прямая калибровка представляет собой простую процедуру, используемую для измерения большого количества проб. Для измерения каждой пробы требуется снять только одно показание измерителя. Калибровка выполняется с использованием ряда стандартов. Концентрация проб определяется путем сравнения со стандартами. Для того чтобы обеспечить равенство ионной силы проб и стандартов, ко всем растворам добавляют регулятор ионной силы.

Инкрементные методы измерения проб удобны тем, что не требуют калибровки. Ниже описаны различные инкрементные методы измерения. Их можно использовать для измерения общей концентрации определенного иона при многократно (в 50–100 раз) превышающих концентрациях комплексообразователей. Как и в методе прямой калибровки, концентрация может быть выражена в любых удобных единицах.

- Метод стандартных добавок — этот альтернативный метод полезен при измерении разбавленных проб, проверке результатов прямой калибровки (в отсутствие комплексообразователей) или при измерении общей концентрации иона в условиях превышающей концентрации комплексообразователей. Электрод(ы) погружают в раствор пробы, затем добавляют к пробе аликвоту стандартного раствора, содержащего определяемые частицы. По разности значений потенциала, измеренных до и после добавления, определяют концентрацию иона в исходной пробе.
- Метод вычитания известного может использоваться в качестве быстрой модификации титрования или при определении ионов, для которых не существует устойчивых стандартов. Стехиометрическое соотношение между стандартом и пробой должно быть известно. В методе вычитания известного используется электрод, чувствительный к ионам пробы. Кроме того, для этого метода требуются устойчивые стандарты, полностью реагирующие с

определяемым ионом пробы в ходе реакции с известной стехиометрией.

- Метод добавления аналита часто используется при измерении растворимых твердых проб, вязких проб, проб, содержащих малое количество вещества или высококонцентрированных проб, а также для ослабления зависимости результатов измерений от температуры проб. Этот метод не подходит для измерения разбавленных или слабоконцентрированных проб. Общая концентрация измеряется даже в присутствии комплексообразователей. Электрод (электроды) погружают в стандартный раствор, содержащий определяемый ион, затем добавляют к стандарту аликвоту пробы. Концентрацию иона в исходной пробе определяют по разности значений потенциала, измеренных до и после добавления.
- Метод вычитания аналита применяется для определения ионов, для которых не существует ион-селективных электродов. Электрод (электроды) погружают в раствор реагента, который содержит ион, регистрируемый электродом и вступающий в реакцию с веществом пробы. Этот метод полезен при измерении проб, содержащих малое количество вещества или проб, для которых трудно приготовить устойчивые стандарты, а также для вязких и высококонцентрированных проб. Этот метод не подходит для измерения сильно разбавленных проб. Стехиометрическое соотношение между стандартом и пробой должно быть известно.

Титрование объединяет количественные методы аналитического исследования, используемые для измерения концентрации вещества путем пошагового введения реагента (титранта), вступающего в реакцию с веществом пробы. Для определения конечной точки титрования могут использоваться измерительные электроды. Ион-селективные электроды особенно удобны в качестве детекторов конечной точки, поскольку цвет или мутность раствора не влияют на их функционирование. Титрование приблизительно в десять раз превосходит метод прямой калибровки по точности результатов, но уступает по затратам времени.

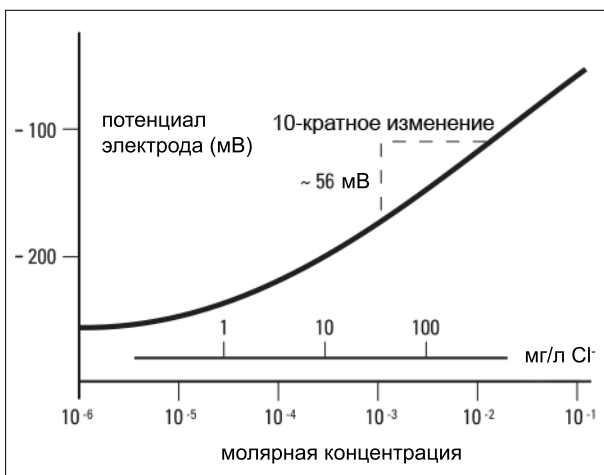
## Прямая калибровка

### Подготовка к измерениям с комбинированным хлоридным электродом

1. Снимите резиновый колпачок, защищающий чувствительный элемент электрода.
2. Залейте в электрод электролит согласно указаниям раздела «Подготовка электрода».
3. Подключите электрод к анализатору.
4. Подготовьте два стандарта, различающихся по концентрации на порядок и охватывающих весь диапазон ожидаемых концентраций в измеряемых пробах. При подготовке стандартов можно использовать любые единицы измерения концентрации, требуемые по условиям измерений. Все пробы и стандарты должны иметь одну и ту же температуру (сведения о зависимости характеристик электрода от температуры см. в разделе "Влияние температуры").

Порядок работы с измерителем, отображающим результаты непосредственно в единицах концентрации. Дополнительные сведения см. в руководстве по эксплуатации измерительного прибора.

1. Отмерьте 100 мл наименее концентрированного стандарта в стакан емкостью 150 мл. Добавьте 2 мл регулятора ионной силы. Тщательно перемешайте.
2. Ополосните электрод деионизированной водой, тщательно просушите салфеткой и поместите в стакан. После установления показаний откалибруйте измеритель согласно указаниям руководства по эксплуатации таким образом, чтобы его показания соответствовали номинальной концентрации стандарта.
3. Отмерьте 100 мл более концентрированного стандарта во второй стакан емкостью 150 мл. Добавьте 2 мл регулятора ионной силы. Тщательно перемешайте.
4. Ополосните электрод деионизированной водой, тщательно просушите салфеткой и поместите в стакан с более концентрированным стандартом. После установления показаний отрегулируйте измеритель согласно указаниям руководства по эксплуатации таким образом, чтобы его показания соответствовали номинальной концентрации второго стандарта.
5. Отмерьте 100 мл пробы в стакан емкостью 150 мл. Добавьте 2 мл регулятора ионной силы. Тщательно перемешайте. Ополосните электрод дистиллированной водой, тщательно просушите салфеткой и поместите в стакан с пробой. Считайте значение концентрации пробы на дисплее измерителя.



**Рис.2.** Типичная кривая калибровки хлорид-селективного электрода

При использовании метода прямой калибровки калибровочная кривая строится на бумаге с полулогарифмической масштабной сеткой. Измеренные значения электродных потенциалов стандартных растворов откладываются в линейном масштабе от оси концентраций, имеющей логарифмический масштаб. На линейных участках для определения калибровочной кривой достаточно трех стандартов. Для определения нелинейных участков требуется большее количество точек. Описанные в руководстве процедуры прямого измерения приводятся для диапазона концентраций, соответствующего линейному участку электродной характеристики. Процедуры измерения в области низких концентраций на нелинейном участке электродной характеристики описаны в соответствующем разделе.

## Порядок работы с измерителем, отображающим результаты только в единицах потенциала

1. Включите анализатор в режим измерения потенциала.
2. Отмерьте 100 мл наименее концентрированного стандарта в стакан емкостью 150 мл. Добавьте 2 мл регулятора ионной силы. Тщательно перемешайте.
3. Ополосните электрод дистиллированной водой, тщательно просушите салфеткой и поместите в стакан. После установления показаний запишите результат измерения в милливольтгах и соответствующее значение концентрации.
4. Отмерьте 100 мл более концентрированного стандарта во второй стакан емкостью 150 мл. Добавьте 2 мл регулятора ионной силы. Тщательно перемешайте.
5. Ополосните электрод дистиллированной водой, тщательно просушите салфеткой и поместите во второй стакан. После установления показаний запишите результат измерения в милливольтгах и соответствующее значение концентрации.
6. Постройте калибровочную кривую на бумаге с полулогарифмической сеткой, откладывая измеренные значения электродных потенциалов в линейном масштабе от оси концентраций, имеющей логарифмический масштаб.
7. Отмерьте 100 мл пробы в стакан емкостью 150 мл. Добавьте 2 мл регулятора ионной силы. Тщательно перемешайте.
8. Ополосните электрод дистиллированной водой, тщательно просушите салфеткой и поместите в стакан. После установления показаний запишите измеренную величину потенциала в милливольтгах.
9. По калибровочной кривой, построенной на шаге 6, определите неизвестную величину концентрации.

## Измерения в области низких концентраций

Этот метод предназначен для измерения в растворах с низкой ионной силой и концентрацией хлорид-иона, не превышающей  $10^{-4}$  моль/л. Для растворов с низкой концентрацией хлорида, но высокой общей ионной силой следует использовать этот же метод, приготовив калибровочные растворы с фоновым составом, аналогичным составу измеряемых проб. Для получения точных результатов измерений необходимо обеспечить соблюдение следующих условий:

- Необходимо предусмотреть достаточное время для установления сигнала электрода. Время установления при измерениях в нижнем диапазоне концентраций увеличивается.
- Перемешивание всех стандартов и проб следует выполнять с одинаковой интенсивностью.
- При использовании измерителя, позволяющего измерять только потенциал и не имеющего специальных режимов для измерений в области низких концентраций или коррекции по контрольному значению, следует подготовить калибровочную кривую, как указано ниже.

### Подготовка

1. Снимите пластиковый колпачок, защищающий чувствительный элемент электрода.
2. Залейте в электрод электролит.  
См. указания в разделе «Подготовка электрода».
3. Подключите электроды к анализатору. Включите анализатор в режим измерения потенциала.
4. Используйте стандартный хлоридный раствор с концентрацией 1000 мг/л или  $10^{-2}$  моль/л.
5. Приготовьте разбавленный раствор регулятора ионной силы (1,0 моль/л  $\text{NaNO}_3$ ), разбавив 20 мл исходного раствора дистиллированной водой до общего объема 100 мл. Используйте этот разбавленный раствор регулятора ионной силы только для измерений в нижнем диапазоне концентраций.

## Порядок измерения

1. Отмерьте 100 мл дистиллированной воды в стакан емкостью 150 мл. Добавьте 1 мл разбавленного раствора регулятора ионной силы.
2. Ополосните электрод дистиллированной водой и поместите в стакан. Тщательно перемешайте.
3. В соответствии с данными табл. 2 по шагам введите в стакан хлоридный стандарт с концентрацией 1000 мг/л или  $10^{-2}$  моль/л. Запишите установившиеся показания в милливольтх после введения каждой порции стандарта. Постройте калибровочную кривую на бумаге с полулогарифмической сеткой, откладывая измеренные значения электродных потенциалов (в линейном масштабе) от оси концентраций (имеющей логарифмический масштаб). См. рис. 2. Каждый день необходимо строить новую калибровочную кривую, используя свежие стандартные растворы.
4. Отмерьте 100 мл пробы в стакан. Ополосните электрод дистиллированной водой, тщательно просушите салфеткой и поместите в емкость с пробой. Добавьте 1 мл разбавленного раствора регулятора ионной силы к 100 мл пробы.
5. Тщательно перемешайте. После установления показаний запишите измеренную величину потенциала в милливольтх.
6. По калибровочной кривой для нижнего диапазона концентраций определите концентрацию хлорида в пробе, соответствующую измеренному потенциалу.

**Таблица 2.** Калибровочная таблица для измерений в области низких концентраций  
 Пошаговое добавление стандарта 1 000 мг/л или  $10^{-2}$  моль/л к 100 мл дистиллированной воды и 1 мл разбавленного раствора регулятора ионной силы

Шаг	Емкость пипетки	Добавляемый объем	Концентрация мг/л	мольная концентрация
1	1 мл	0,1 мл	1,0	$1,0 \times 10^{-5}$
2	1 мл	0,1 мл	2,0	$2,0 \times 10^{-5}$
3	1 мл	0,2 мл	4,0	$4,0 \times 10^{-5}$
4	1 мл	0,2 мл	6,0	$6,0 \times 10^{-5}$
5	1 мл	0,4 мл	9,9	$9,9 \times 10^{-5}$
6	2 мл	2,0 мл	29	$2,9 \times 10^{-4}$
7	2 мл	2,0 мл	48	$4,8 \times 10^{-4}$

## Добавление известного

Метод стандартных добавок удобен тем, что не требует построения калибровочной кривой. Его можно использовать для проверки результатов прямой калибровки или при измерении общей концентрации иона в условиях превышающей концентрации комплексообразователей. Потенциал пробы измеряется до и после добавления стандартного раствора. Для получения точных результатов измерений необходимо обеспечить соблюдение следующих условий:

- В результате добавления стандартного раствора концентрация должна возрасти приблизительно вдвое.
- Предполагаемая концентрация пробы должна отличаться от истинного значения не более чем в три раза.
- В общем случае, комплексообразователи в растворе должны либо отсутствовать, либо присутствовать в большом избытке.
- Отношение концентраций несвязанного и связанного ионов не должно изменяться в результате добавления стандарта.
- Все пробы и стандарты должны иметь одну и ту же температуру.



## Подготовка

1. Снимите пластиковый колпачок, защищающий чувствительный элемент электрода.
2. Залейте в электрод электролит.  
См. указания в разделе «Подготовка электрода».
3. Подключите электрод к анализатору.
4. Подготовьте стандартный раствор, добавление которого к раствору пробы будет приводить к удвоению концентрации хлорид-иона в пробе. Используйте данные, приведенные в табл. 3 (для объема пробы 100 мл).
5. Определите крутизну электрода в соответствии с указаниями раздела «Проверка функционирования электрода (крутизна)».
6. Переноса электрод из одного раствора в другой, ополосните его дистиллированной водой.

**Таблица 3**

Объем добавляемого стандарта	Концентрация стандарта
1 мл	в 100 раз выше концентрации пробы
5 мл	в 20 раз выше концентрации пробы
10 мл*	в 10 раз выше концентрации пробы

\* Наиболее удобный для работы объем

## Порядок работы с измерителем, поддерживающим непосредственное считывание результатов в режиме стандартных добавок

Дополнительные сведения см. в руководстве по эксплуатации измерительного прибора.

1. Включите анализатор в режим измерения методом стандартных добавок..
2. Отмерьте 100 мл пробы в стакан. Ополосните электрод дистиллированной водой и поместите в стакан с пробой. Добавьте 2 мл регулятора ионной силы. Тщательно перемешайте.
3. После установления показаний выполните необходимые операции с измерителем согласно указаниям руководства по эксплуатации.
4. С помощью пипетки введите требуемое количество стандартного раствора в стакан с пробой. Тщательно перемешайте.
5. После установления показаний запишите измеренную величину концентрации раствора пробы.

## Порядок работы с измерителем, отображающим результаты только в единицах потенциала

Используйте описанную ниже процедуру в том случае, если руководство по эксплуатации измерителя не содержит указаний по выполнению измерений методом стандартных добавок.

1. Включите анализатор в режим измерения относительного потенциала.
2. Отмерьте 100 мл пробы в стакан емкостью 150 мл. Добавьте 2 мл регулятора ионной силы. Тщательно перемешайте.
3. Ополосните электрод дистиллированной водой, тщательно просушите салфеткой и поместите в стакан с пробой. После установления показаний запишите измеренную величину потенциала в милливольтках.
4. С помощью пипетки введите требуемое количество стандартного раствора в стакан с пробой. Тщательно перемешайте.
5. После установления показаний запишите измеренную величину потенциала в милливольтках. Рассчитайте величину  $\Delta E$  путем вычитания первого результата измерения из второго.
6. По табл. 4 определите величину  $Q$ , соответствующую изменению потенциала  $\Delta E$ . Для того чтобы определить исходную концентрацию пробы, умножьте величину  $Q$  на концентрацию добавленного стандартного раствора:

$$C_{\text{пробы}} = QC_{\text{стандарта}}$$

где:

$C_{\text{стандарта}}$  = концентрация стандарта

$C_{\text{пробы}}$  = концентрация пробы

$Q$  = значение из таблицы отношений концентраций

Значения  $Q$ , приведенные в таблице, рассчитаны для изменения объема раствора на 10% и электродов с наклоном 58 мВ на декаду. Величину  $Q$  для других значений крутизны и изменения объема можно рассчитать по следующей формуле.

$$Q = \frac{p}{[(1 + p)10^{\Delta E/S}] - 1}$$

где:

$Q$  = значение из таблицы отношений концентраций

$\Delta E = E_2 - E_1$

$S$  = крутизна электрода

$p = \frac{\text{объем стандарта}}{\text{объем пробы}}$

**Таблица 4.** Значения  $Q$  в функции  $\Delta E$  при температуре 25°C для изменения объема раствора на 10%. Значения крутизны (в заголовках столбцов) указаны в милливольтсах на декаду.

$\Delta E$ Одновалентный ион	Отношение концентраций $Q$			
	(57,2)	(58,2)	(59,2)	(60,1)
5,0	0,2894	0,2933	0,2972	0,3011
5,2	0,2806	0,2844	0,2883	0,2921
5,4	0,2722	0,2760	0,2798	0,2835
5,6	0,2642	0,2680	0,2717	0,2754
5,8	0,2567	0,2604	0,2640	0,2677
6,0	0,2495	0,2531	0,2567	0,2603
6,2	0,2426	0,2462	0,2498	0,2533
6,4	0,2361	0,2396	0,2431	0,2466
6,6	0,2298	0,2333	0,2368	0,2402
6,8	0,2239	0,2273	0,2307	0,2341
7,0	0,2181	0,2215	0,2249	0,2282
7,2	0,2127	0,2160	0,2193	0,2226
7,4	0,2074	0,2107	0,2140	0,2172
7,6	0,2024	0,2056	0,2088	0,2120
7,8	0,1975	0,2007	0,2039	0,2071
8,0	0,1929	0,1961	0,1992	0,2023
8,2	0,1884	0,1915	0,1946	0,1977
8,4	0,1841	0,1872	0,1902	0,1933
8,6	0,1800	0,1830	0,1860	0,1890
8,8	0,1760	0,1790	0,1820	0,1849
9,0	0,1722	0,1751	0,1780	0,1809
9,2	0,1685	0,1714	0,1742	0,1771
9,4	0,1649	0,1677	0,1706	0,1734
9,6	0,1614	0,1642	0,1671	0,1698
9,8	0,1581	0,1609	0,1636	0,1664
10,0	0,1548	0,1576	0,1603	0,1631
10,2	0,1517	0,1544	0,1571	0,1598
10,4	0,1487	0,1514	0,1540	0,1567
10,6	0,1458	0,1484	0,1510	0,1537
10,8	0,1429	0,1455	0,1481	0,1507
11,0	0,1402	0,1427	0,1453	0,1479
11,2	0,1375	0,1400	0,1426	0,1451
11,4	0,1349	0,1374	0,1399	0,1424
11,6	0,1324	0,1349	0,1373	0,1398
11,8	0,1299	0,1324	0,1348	0,1373

$\Delta E$	Отношение концентраций Q1			
	(57,2)	(58,2)	(59,2)	(60,1)
Одновалентный ион				
12,0	0,1276	0,1300	0,1324	0,1348
12,2	0,1253	0,1277	0,1301	0,1324
12,4	0,1230	0,1254	0,1278	0,1301
12,6	0,1208	0,1232	0,1255	0,1278
12,8	0,1187	0,1210	0,1233	0,1256
13,0	0,1167	0,1189	0,1212	0,1235
13,2	0,1146	0,1169	0,1192	0,1214
13,4	0,1127	0,1149	0,1172	0,1194
13,6	0,1108	0,1130	0,1152	0,1174
13,8	0,1089	0,1111	0,1133	0,1155
14,0	0,1071	0,1093	0,1114	0,1136
14,2	0,1053	0,1075	0,1096	0,1118
14,4	0,1036	0,1057	0,1079	0,1100
14,6	0,1019	0,1040	0,1061	0,1082
14,8	0,1003	0,1024	0,1045	0,1065
15,0	0,0987	0,1008	0,1028	0,1048
15,5	0,0949	0,0969	0,0989	0,1009
16,0	0,0913	0,0932	0,0951	0,0971
16,5	0,0878	0,0897	0,0916	0,0935
17,0	0,0846	0,0865	0,0883	0,0901
17,5	0,0815	0,0833	0,0852	0,0870
18,0	0,0786	0,0804	0,0822	0,0839
18,5	0,0759	0,0776	0,0793	0,0810
19,0	0,0733	0,0749	0,0766	0,0783
19,5	0,0708	0,0724	0,0740	0,0757
20,0	0,0684	0,0700	0,0716	0,0732
20,5	0,0661	0,0677	0,0693	0,0708
21,0	0,0640	0,0655	0,0670	0,0686
21,5	0,0619	0,0634	0,0649	0,0664
22,0	0,0599	0,0614	0,0629	0,0643
22,5	0,0580	0,0595	0,0609	0,0624
23,0	0,0562	0,0576	0,0590	0,0605
23,5	0,0545	0,0559	0,0573	0,0586
24,0	0,0528	0,0542	0,0555	0,0569
24,5	0,0512	0,0526	0,0539	0,0552
25,0	0,0497	0,0510	0,0523	0,0536
25,5	0,0482	0,0495	0,0508	0,0521
26,0	0,0468	0,0481	0,0493	0,0506
26,5	0,0455	0,0467	0,0479	0,0491
27,0	0,0442	0,0454	0,0466	0,0478
27,5	0,0429	0,0441	0,0453	0,0464

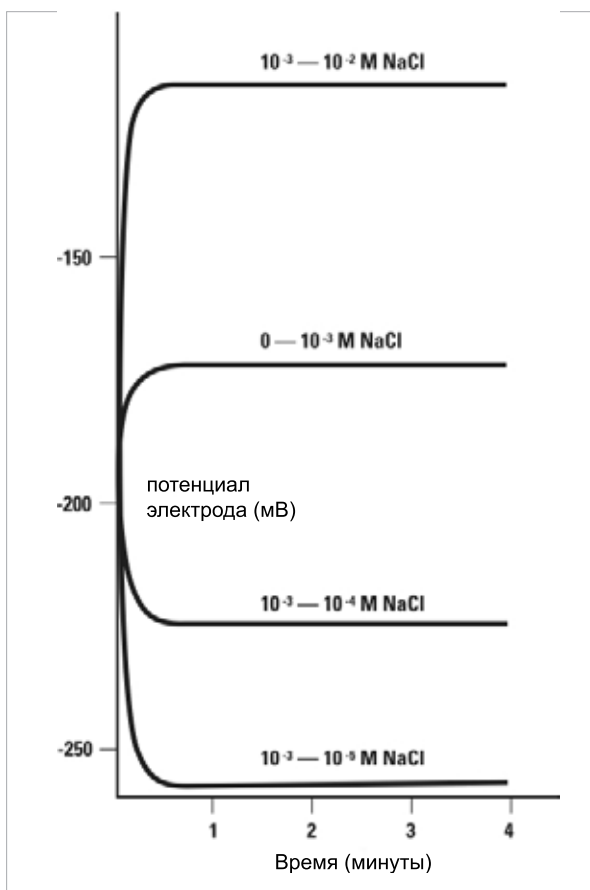
$\Delta E$ Одновалентный ион	Отношение концентраций Q1			
	(57,2)	(58,2)	(59,2)	(60,1)
28,0	0,0417	0,0428	0,0440	0,0452
28,5	0,0405	0,0417	0,0428	0,0439
29,0	0,0394	0,0405	0,0416	0,0427
29,5	0,0383	0,0394	0,0405	0,0416
30,0	0,0373	0,0383	0,0394	0,0405
31,0	0,0353	0,0363	0,0373	0,0384
32,0	0,0334	0,0344	0,0354	0,0364
33,0	0,0317	0,0326	0,0336	0,0346
34,0	0,0300	0,0310	0,0319	0,0328
35,0	0,0285	0,0294	0,0303	0,0312
36,0	0,0271	0,0280	0,0288	0,0297
37,0	0,0257	0,0266	0,0274	0,0283
38,0	0,0245	0,0253	0,0261	0,0269
39,0	0,0233	0,0241	0,0249	0,0257
40,0	0,0222	0,0229	0,0237	0,0245
41,0	0,0211	0,0218	0,0226	0,0233
42,0	0,0201	0,0208	0,0215	0,0223
43,0	0,0192	0,0199	0,0205	0,0212
44,0	0,0183	0,0189	0,0196	0,0203
45,0	0,0174	0,0181	0,0187	0,0194
46,0	0,0166	0,0172	0,0179	0,0185
47,0	0,0159	0,0165	0,0171	0,0177
48,0	0,0151	0,0157	0,0163	0,0169
49,0	0,0145	0,0150	0,0156	0,0162
50,0	0,0138	0,0144	0,0149	0,0155
51,0	0,0132	0,0137	0,0143	0,0148
52,0	0,0126	0,0131	0,0136	0,0142
53,0	0,0120	0,0125	0,0131	0,0136
54,0	0,0115	0,0120	0,0125	0,0130
55,0	0,0110	0,0115	0,0120	0,0124
56,0	0,0105	0,0110	0,0115	0,0119
57,0	0,0101	0,0105	0,0110	0,0114
58,0	0,0096	0,0101	0,0105	0,0109
59,0	0,0092	0,0096	0,0101	0,0105
60,0	0,0088	0,0092	0,0096	0,0101

## 5. Характеристики электрода

### Выходной сигнал электрода

График зависимости потенциала электрода от концентрации, построенный в полулогарифмическом масштабе, имеет вид прямой линии с наклоном от 54 до 60 мВ на декаду. См. рис.2.

Время установления сигнала электрода (время, за которое потенциал электрода достигает 99% от установившегося значения) варьирует от нескольких секунд в концентрированных растворах до нескольких минут вблизи предела чувствительности. См. рис. 3.



**Рис. 3.** Типичная реакция электрода на изменение концентрации NaCl

## Повторяемость

Повторяемость ограничивается такими факторами, как колебания температуры, дрейф и шумы. В пределах рабочего диапазона электрода повторяемость не зависит от концентрации. При ежечасной калибровке электрода можно получить повторяемость измерений на уровне  $\pm 2\%$ .

## Влияние температуры

Поскольку температура непосредственно влияет на величину электродного потенциала, температуры проб и стандартных растворов должны совпадать с точностью не хуже  $\pm 1^\circ\text{C}$  ( $\pm 2^\circ\text{F}$ ). В области концентраций  $10^{-3}$  моль/л разность температур в  $1^\circ\text{C}$  приведет к возникновению погрешности в  $2\%$ . Абсолютный потенциал электрода сравнения медленно изменяется с температурой из-за равновесия растворимости, принципиально свойственного электроду. Изменение крутизны электрода с температурой связано с коэффициентом  $S$  в уравнении Нернста. Значения коэффициента Нернста для хлорид-иона приведены в табл. 5. В случае изменения температуры необходимо выполнить процедуры калибровки измерителя и электрода.

Электрод может работать в диапазоне температур от  $0$  до  $80^\circ\text{C}$  при условии достижения теплового равновесия. Если измерения выполняются при температурах, существенно отличающихся от комнатной, для достижения теплового равновесия в системе может потребоваться до одного часа. Измерения в растворах с температурой выше  $80^\circ\text{C}$  допускается выполнять только периодически.

**Таблица 5.** Теоретические значения крутизны электрода при различных температурах

$T^\circ\text{C}$	$S$	$T^\circ\text{C}$	$S$
0	54,2	30	60,1
10	56,2	40	62,1
20	58,2	50	64,1
25	59,2		

## Мешающие ионы

Высокие уровни концентрации ионов, образующих крайне слаборастворимые соли серебра, могут приводить к выпадению слоя соли на поверхности диафрагмы, следствием чего будет нарушение функционирования электрода. Кроме того, в сильных восстанавливающих растворах на поверхности чувствительного элемента может формироваться слой металлического серебра. В обоих случаях для восстановления рабочих характеристик электрод необходимо отполировать, тщательно промыть и заправить свежим электролитом. Не допускается наличие ртути в пробах. Допускается выполнять измерения в растворах, содержащих окислители, например,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{MnO}_4^-$ .

В табл. 6 максимально допустимые концентрации наиболее распространенных мешающих ионов указаны в виде отношений мольной концентрации мешающего иона к мольной концентрации хлорид-ионов в пробе. Превышение максимально допустимой относительной концентрации приведет к получению ошибочных результатов измерений. Присутствие мешающих ионов в меньших концентрациях не оказывает отрицательного воздействия ни на точность измерений, ни на состояние поверхности диафрагмы электрода. Коэффициенты для пересчета мольной концентрации в миллиграммы на литр см. в табл. 1 в разделе «Рекомендации по выполнению измерений».

**Таблица 6** – Максимально допустимые отношения концентраций мешающих ионов к концентрации хлорид-ионов в пробе.

Мешающий ион	Максимально допустимое отношение концентрации мешающего иона к концентрации хлорид-иона
(a) $\text{OH}^-$	80
(b) $\text{Br}^-$	$3 \times 10^{-3}$
(b) $\text{I}^-$	$5 \times 10^{-7}$
(c) $\text{S}^{2-}$	$10^{-6}$
(c) $\text{CN}^-$	$2 \times 10^{-7}$
(d) $\text{NH}_3$	0,12
(d) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,01

- (a) Влияние гидроксид-иона можно устранить, доведя pH раствора до 4 путем добавления 1 моль/л  $\text{HNO}_3$ .
- (b) Для устранения мешающих ионов при измерениях смесей галидов в растворе можно использовать окисляющий реагент



либо титрование по методу Грана. Порядок измерения с использованием окисляющего реагента приведен ниже.

- (с) Для устранения сульфид- и цианид-ионов добавляют раствор, содержащий ионы никеля (+2) или используют окисляющий реагент.
- (d) Представляет комплексообразующие ионы. Превышение максимально допустимой концентрации не приводит к повреждению электрода. Указанное максимально допустимое значение соответствует погрешности в 1%.

## Использование окисляющего реагента

Помехи при измерении хлорид-иона можно свести к минимуму путем добавления к пробе окисляющего реагента, способного окислить до 500 мг/л  $S^{2-}$ , 100 мг/л  $Vg$  или  $I^-$ , 100 мг/л  $NH_3$  или  $CN^-$  в концентрации, стократно превышающей концентрацию  $Cl^-$ . Это позволяет выполнять определение хлорид-иона в присутствии других галидов без использования титрования по методу Грана. Поскольку используемые реагенты являются сильными окислителями, работать с растворами следует в хорошо вентилируемом помещении, предпочтительно — в вытяжном шкафу.

### Окисляющий реагент

#### Указания по приготовлению:

Окисляющий реагент — отвесить 15 г бромата натрия ( $NaBrO_3$ , чда) в мерную колбу емкостью 1 000 мл. Добавить 950 мл азотной кислоты ( $HNO_3$ ) в концентрации 1 моль/л и тщательно перемешивать до полного растворения осадка.

Порядок измерения: смешайте пробу или стандарт с окисляющим реагентом в пропорции 1:1.

Например: добавьте 50 мл окисляющего реагента к 50 мл стандарта или 50 мл пробы. Окисляющий реагент необходимо смешать в равных пропорциях со стандартами и с пробами. Перед началом измерений выдержите растворы в течение 10 мин. Стандарты, смешанные с окисляющим реагентом, непригодны для повторного использования, поскольку при длительной выдержке хлорид-ионы подвергнутся окислению. Для калибровки всегда следует использовать свежеприготовленную смесь стандарта с окисляющим реагентом. После добавления окисляющего реагента следуйте процедуре, описанной в разделе «Прямая калибровка».

## Комплексообразование и выпадение осадка

Хлорид-ионы образуют комплексные соединения с ионами некоторых металлов. Поскольку электрод реагирует только на свободные хлорид-ионы, в присутствии любых комплексообразователей измеренные значения концентрации окажутся заниженными. В табл. 7 указаны уровни концентраций комплексообразующих металлов, которые будут приводить к возникновению погрешности величиной 10% при концентрации хлорид-иона  $10^{-4}$  моль/л. Для измерения общей концентрации хлорид-иона при многократно (от 50 до 100 раз) превышающих концентрациях комплексообразователей можно использовать описанный выше метод стандартных добавок.

**Таблица 7.** Уровни концентрации комплексообразователей, приводящие к возникновению погрешности в 10% при концентрации хлорид-иона  $10^{-4}$  моль/л.

$\text{Bi}^{3+}$	$4 \times 10^{-4}$ моль/л (80 мг/л)
$\text{Cd}^{2+}$	$2 \times 10^{-3}$ моль/л (200 мг/л)
$\text{Mn}^{2+}$	$2 \times 10^{-2}$ моль/л (1 100 мг/л)
$\text{Pb}^{2+}$	$2 \times 10^{-3}$ моль/л (400 мг/л)
$\text{Sn}^{2+}$	$6 \times 10^{-3}$ моль/л (700 мг/л)
$\text{Tl}^{3+}$	$4 \times 10^{-5}$ моль/л (8 мг/л)

## Теория работы

Хлорид-селективный электрод конструктивно состоит из чувствительного элемента, заключенного в корпус из эпоксидного пластика. Когда чувствительный элемент контактирует с раствором, содержащим хлорид-ионы, на нем генерируется электродный потенциал. Этот потенциал, который зависит от концентрации свободных хлорид-ионов в растворе, измеряется относительно постоянного потенциала электрода сравнения с помощью цифрового измерителя pH/mV или иономера. Измеренная величина потенциала связана с концентрацией хлорид-иона в растворе зависимостью, описываемой уравнением Нернста:

$$E = E_0 + S \log (A)$$

где:

$E$  = измеренный электродный потенциал

$E_0$  = потенциал электрода сравнения (константа)

$A$  = уровень активности хлорид-иона в растворе

$S$  = крутизна электрода (приблизительно 57 мВ на декаду)

Величина  $A$  — это уровень активности, или «эффективная концентрация» свободных хлорид-ионов в растворе.

Активность хлорид-иона связана с концентрацией свободных хлорид-ионов  $C_f$  через коэффициент активности  $g$ :

$$A = g C_f$$

Коэффициенты активности ионов представляют собой переменные величины с сильной зависимостью от общей ионной силы. Ионная сила определяется следующим образом:

$$\text{Ионная сила} = 1/2 \sum C_i Z_i^2$$

где:

$C_i$  = концентрация  $i$ -го иона

$Z_i$  = заряд  $i$ -го иона

$\sum$  = значок суммирования по всем видам ионов, присутствующим в растворе.

Если фоновая ионная сила велика и постоянна относительно концентрации измеряемого иона, коэффициент активности также является постоянной величиной, а активность прямо пропорциональна концентрации. Для того чтобы фоновая ионная сила сохраняла высокое и постоянное значение относительно меняющейся концентрации хлоридов, ко всем пробам и стандартным хлоридным растворам добавляют регулятор ионной силы (ISA). В качестве регулятора ионной силы для хлоридного электрода рекомендуется использовать раствор  $\text{NaNO}_3$ . Допускается использовать и другие растворы, которые не содержат ионов, являющихся мешающими по отношению к хлорид-чувствительному электроду. Для проб с высокой ионной силой (выше 0,1 моль/л) следует подготовить стандарты с фоновым составом, аналогичным составу пробы.

Необходимо также учитывать условия работы электрода сравнения. На границах раздела любых жидкостей, различающихся по составу, возникают диффузные потенциалы. Причиной этого является взаимная диффузия ионов на границе раздела двух растворов. Из-за разницы в скоростях диффузии различных ионов заряды, перенесенные через границу раздела жидкостей в обе стороны, не будут равны, в результате чего между

растворами возникнет разность потенциалов. При выполнении электродных измерений важно, чтобы этот потенциал был одинаковым при погружении электрода сравнения в стандартный раствор и в раствор пробы; в противном случае изменение потенциала жидкостного перехода добавится к погрешности измерения ион-селективного электрода.

Наиболее важная переменная, которая имеется в распоряжении исследователя — это состав электролита электрода сравнения. Положительные и отрицательные ионы в электролите должны иметь одинаковую подвижность. Это значит, что скорости, с которыми положительные и отрицательные ионы в электролите диффундируют в раствор пробы, должны быть как можно ближе друг к другу. Если скорости переноса положительного и отрицательного зарядов в раствор пробы равны, на границе раздела не возникнет разности потенциалов.

Однако для некоторых типов проб не существует электролитов, в достаточной мере удовлетворяющих указанным выше условиям. Особенно большие трудности связаны с измерением проб, содержащих сильные кислоты (pH 0-2) или сильные основания (pH 12-14) в высоких концентрациях. Высокая подвижность ионов водорода и гидроксид-ионов в пробах не позволяет «подавить» их влияние на потенциал перехода ни при какой концентрации электролита солевого мостика. Для таких растворов рекомендуется выполнять калибровку в диапазоне pH пробы или использовать для определения требуемого иона метод стандартных добавок.

## 6. Устранение неисправностей

Наиболее важный этап в процессе поиска и устранения неисправностей — это выделение компонентов системы и поочередная их проверка. В нашем случае компонентами системы являются: (1) измеритель, (2) электрод, (3) стандарт, (4) проба и (5) метод.

### Измеритель/титратор

Измеритель/титратор — это самый простой компонент системы с точки зрения выявления и устранения причин ошибки. Проверьте правильность функционирования и стабильность работы измерителя/титратора при выполнении каждой операции согласно указаниям руководства по эксплуатации прибора.

### Электроды

1. Тщательно промойте электрод дистиллированной водой.
2. Выполните процедуру, описанную в разделе **«Проверка функционирования электрода (крутизна)»**.
3. При неудовлетворительных результатах этой процедуры отполируйте поверхность хлоридного электрода, как указано в разделе **«Рекомендации по выполнению измерений»**.
4. Повторите процедуру, описанную в разделе **«Проверка функционирования электрода (крутизна)»**.
5. Если проверка функционирования электрода прошла успешно, но проблемы при измерениях по-прежнему остаются, возможно, проба содержит мешающие ионы или комплексообразователи, либо используется неправильная методика измерения. См. разделы **«Стандарт»**, **«Проба»** и **«Метод»**.
6. Прежде чем заменить электрод, а также в отсутствие сменного электрода, еще раз прочитайте настоящее руководство и выполните следующие операции:
  - тщательно очистите электрод,
  - подготовьте электрод к работе, как указано в руководстве,
  - используйте только рекомендованные электролиты, регуляторы ионной силы и стандарты,
  - выполните измерение проб, соблюдая все рекомендации,
  - прочитайте раздел **«Контрольный перечень операций при поиске неисправностей»**

## Стандарт

Качество получаемых результатов в большой мере зависит от качества используемых стандартов. При возникновении проблем в первую очередь приготовьте свежие стандарты — это может сэкономить часы безрезультатного поиска источников ошибок. Причиной ошибок может быть загрязнение стандартов, погрешности, допущенные в процессе разбавления, качество дистиллированной воды или арифметическая ошибка при расчете концентраций.

Лучший метод приготовления стандартных растворов — это последовательное разбавление. Оно предполагает разбавление исходного стандарта с использованием мерной стеклянной посуды для получения второго стандартного раствора. Из второго стандарта также путем разбавления готовят третий стандарт и так далее — до получения требуемого ряда стандартных растворов.

## Проба

Если электрод правильно работает со стандартами, а с пробами — неправильно, возможно, проба содержит мешающие ионы, комплексообразователи или вещества, негативно влияющие на характеристики или физическое состояние измерительного электрода либо электрода сравнения. Определите состав проб, если это возможно, и проверьте источники ошибок. См. разделы **«Требования к пробам»**, **«Мешающие ионы»** и **«Влияние pH»**.

## Метод

Убедитесь в том, что используемый метод анализа совместим с измеряемыми пробами. Метод прямого измерения не во всех случаях дает наилучшие результаты. Если в пробах в больших количествах присутствуют комплексообразователи, оптимальные результаты могут быть получены при использовании метода стандартных добавок. Проблемы при измерении вязких образцов могут быть разрешены применением метода добавления аналита. При выполнении измерений в области низких концентраций следуйте указаниям, приведенным в описании соответствующего метода.

Убедитесь в том, что ожидаемая концентрация измеряемого иона лежит в пределах чувствительности электрода.

Если проблема сохраняется, еще раз прочитайте описания процедур измерения и руководства по эксплуатации оборудования и проверьте соблюдение всех приведенных в них указаний. Перечитайте разделы **«Рекомендации по выполнению измерений»** и **«Аналитические методы»**.





## Перечень контрольных операций при поиске неисправностей

Признак неисправности	Возможная причина
Показания вне пределов измерения или вне рабочего диапазона	Неисправность измерителя/титратора
	Неправильно подключены электроды
	Электрод не заправлен электролитом
	Воздушные пузырьки на чувствительном элементе
	Электрод не погружен в раствор
Неустойчивые показания (показания постоянно или очень быстро меняются)	Наличие зарядов статического электричества
	Неисправность измерителя/титратора
	Неправильное заземление измерителя/титратора или мешалки
	Воздушные пузырьки на чувствительном элементе
Дрейф (показания медленно меняются в одном направлении)	Не используется регулятор ионной силы
	Пробы и стандарты имеют различную температуру
	Чувствительный элемент загрязнен или эродирован
Низкое или нулевое значение крутизны электрода	Несоответствующий электролит в системе сравнения
	Стандартные растворы загрязнены или приготовлены неправильно
	Не используется регулятор ионной силы
	Неисправность электрода
Ошибочные результаты измерений (при правильной калибровочной кривой)	Чувствительный элемент загрязнен или эродирован
	Калибровочная кривая построена на бумаге с несоответствующей масштабной сеткой
	Ошибка в знаке потенциала
	Несоответствующие стандарты
	Ошибка в единицах измерения
	Проба содержит комплексообразователи
Мешающие ионы	

## Способ устранения

См. руководство по эксплуатации измерителя/титратора.
Отключите и снова подключите электрод к измерителю/титратору.
Заправьте электрод электролитом.
Извлеките электрод из раствора и снова погрузите его, чтобы удалить пузырьки.
Погрузите электрод в раствор.
Протрите пластиковые детали измерителя/титратора раствором моющего средства.
См. руководство по эксплуатации измерителя/титратора.
Проверьте цепи заземления измерителя/титратора и мешалки.
Извлеките электрод из раствора и снова погрузите его, чтобы удалить пузырьки.
Используйте рекомендованный регулятор ионной силы.
Перед началом измерений выдержите все растворы при комнатной температуре для достижения теплового равновесия.
Отполируйте чувствительный элемент (см. раздел <b>«Рекомендации по выполнению измерений»</b> ).
Используйте рекомендованный электролит.
Приготовьте свежие стандарты.
Используйте рекомендованный регулятор ионной силы.
См. раздел «Устранение неисправностей».
Отполируйте чувствительный элемент (см. раздел <b>«Рекомендации по выполнению измерений»</b> ).
Значения потенциала следует откладывать по оси с линейным масштабом. На оси с логарифмическим масштабом значения концентрации в пределах каждой декады должны увеличиваться в положительном направлении оси.
Проверьте правильность знаков у значений потенциала.
Приготовьте свежие стандарты.
Проверьте правильность используемого коэффициента пересчета: $10^{-3}$ моль/л = 35,5 мг/л $\text{Cl}^-$
Используйте метод добавления известного или метод титрования; используйте процедуру расщепления комплексов.
Используйте окисляющий реагент для устранения мешающих ионов (см. раздел <b>«Использование окисляющего реагента»</b> ).



## 7. Информация для заказа

<b>Наименование</b>	<b>№ заказа</b>
Комбинированный хлорид-селективный электрод perfectION™ comb Cl <sup>-</sup> с разъемом BNC:	<b>51344706</b>
Комбинированный хлорид-селективный электрод perfectION™ comb Cl <sup>-</sup> с разъемом Lemo:	<b>51344806</b>
Электролит Ion Electrolyte B:	<b>51344751</b>
Стандартный хлоридный раствор 1000 мг/л:	<b>51344772</b>
Регулятор ионной силы для твердотельных ИСЭ:	<b>51344760</b>
Съемный конус:	<b>00022986</b>



## 8. Технические характеристики электрода

### Тип диафрагмы

твердотельная

### Диапазон измеряемых концентраций

от 1 моль/л до  $10^{-5}$  моль/л

от 35 500 до 1,8 мг/л

### Диапазон pH

от 2 до 12

### Диапазон температур

от 0 до 80°C

### Сопротивление электрода

Менее 1 МОм

### Повторяемость

± 2%

### Минимальный объем пробы

3 мл в стакане емкостью 50 мл

### Размеры

Длина электрода: 110 мм

Диаметр: 13 мм

Диаметр колпачка: 16 мм

Длина кабеля: 1,2 м

\* Технические характеристики могут быть изменены без уведомления.

**[www.mt.com](http://www.mt.com)**

Для получения дополнительной информации

Mettler-Toledo AG  
Analytical  
Sonnenbergstrasse 74  
CH-8603 Schwerzenbach  
Швейцария  
Тел. ++41 (0)44 806 77 11  
Факс ++41 (0)44 806 73 50  
Интернет: [www.mt.com](http://www.mt.com)

Возможны технические изменения  
©04/2011 Mettler-Toledo AG  
Издано в Швейцарии 1001/2.12  
ME-51710843