

**Руководство по ионселективным  
электродам perfectION™**

**perfectION™**  
**комбинированный фтор-  
селективный электрод**  
Успешное ионселективное  
измерение



**METTLER TOLEDO**



## Оглавление

<b>1. Введение</b>	<b>1</b>
<b>2. Необходимое оборудование</b>	<b>2</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	8
Хранение и техническое обслуживание электрода	10
Последовательное разбавление	13
<b>4. Аналитические методы</b>	<b>14</b>
Метод прямой калибровки	16
Метод калибровки для измерений в области низких концентраций	20
Метод стандартных добавок	22
Титриметрические методы	28
Фторид в кислых растворах	30
Фторид в основных растворах	32
<b>5. Характеристики электрода</b>	<b>34</b>
Выходной сигнал электрода	34
Повторяемость	35
Пределы чувствительности	35
Влияние температуры	36
Мешающие ионы	37
Влияние pH	38
Комплексообразование	39
Теория работы	39
<b>6. Устранение неисправностей</b>	<b>42</b>
Перечень контрольных операций при поиске неисправностей	44
<b>7. Информация для заказа</b>	<b>45</b>
<b>8. Технические характеристики электрода</b>	<b>47</b>



## 1. Введение

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

### **Комбинированный фтор-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 фтор-селективный электрод perfectION™ выпускается в модификациях с разъемом BNC (номер заказа 51344715) и разъемом Lemo (номер заказа 51344815) для подключения к титраторам METTLER TOLEDO.

## 2. Необходимое оборудование

1. Иономер, например, настольный измеритель SevenMulti™ METTLER TOLEDO, 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 фтор-селективный электрод perfectION™
3. Мешалка
4. Мерные колбы, мерные цилиндры, стаканы и пипетки.  
При работе с фтористыми соединениями рекомендуется использовать только пластиковые лабораторные принадлежности.
5. Дистиллированная или деионизированная вода
6. Раствор для заполнения электрода сравнения Ion Electrolyte A (номер заказа 51344750)
7. Стандартный фторидный раствор 1000 мг/л (номер заказа 51344775)
8. Буфер-регулятор общей ионной силы (TISAB), который обеспечивает выравнивание фоновой ионной силы, высвобождает фторид-ионы из комплексов и регулирует уровень pH раствора.

№ заказа	Наименование
51344765	TISAB II с ЦДТА, бутыль 3,8 л
51344766	TISAB III с ЦДТА (концентрированный), бутыль 475 мл

**Примечание:** TISAB III и TISAB II имеют одну и ту же химическую формулу. TISAB III имеет более высокую концентрацию по сравнению с TISAB II, поэтому пропорции, в которых эти реагенты добавляются к пробам и стандартам, различаются.

## **TISAB для измерений в области низких концентраций**

TISAB для измерений в области низких концентраций не содержит комплексообразователей, включает меньшее количество компонентов и имеет пониженную ионную силу по сравнению с TISAB II и TISAB III. Он улучшает характеристики электрода при измерениях в области низких концентраций в пробах, не содержащих мешающих ионов. TISAB для измерений в области низких концентраций следует использовать при измерении проб с концентрацией фторид-ионов менее 0,4 мг/л ( $2 \times 10^{-5}$  моль/л), не содержащих ионов, которые образуют комплексные соединения с фтором, например, железа или алюминия.

Для того чтобы приготовить TISAB для измерений в области низких концентраций: Отмерьте 500 мл дистиллированной воды в стакан емкостью 1 л. Добавьте в стакан 57 мл безводной уксусной кислоты и 58 г хлористого натрия. Охладите раствор, поместите стакан в водяную баню. Погрузите в раствор калиброванный pH-электрод и медленно добавляйте 5 моль/л NaOH, пока pH раствора не установится на уровне от 5,0 до 5,5. Охладите раствор до комнатной температуры. Слейте раствор в мерную колбу емкостью 1 л и долейте дистиллированную воду до отметки. Для того чтобы свести к минимуму содержание фтора в буфере, необходимо использовать максимально чистые реагенты.

## **TISAB IV**

TISAB IV связывает ионы железа или алюминия в концентрациях выше 100 мг/л в присутствии фторид-иона в концентрации 1 мг/л. В присутствии железа или алюминия в концентрации 200 мг/л погрешность измерения фторид-иона в концентрации 1 мг/л составляет 5%.

Для того чтобы приготовить TISAB IV: отмерьте 500 мл дистиллированной воды в мерную колбу емкостью 1 л. Добавьте в колбу 84 мл концентрированной HCl (от 36 до 38 %), 242 г трис (гидроксиметиламинометан) и 230 г тартрата натрия ( $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Перемешайте раствор до растворения осадка и охладите до комнатной температуры. Долейте в колбу дистиллированную воду до отметки.

Порядок использования аналогичен указанному для TISAB II; перед измерением смешайте TISAB IV с пробой или стандартом в равных объемах.

### 3. Подготовка к измерениям

#### Подготовка электрода

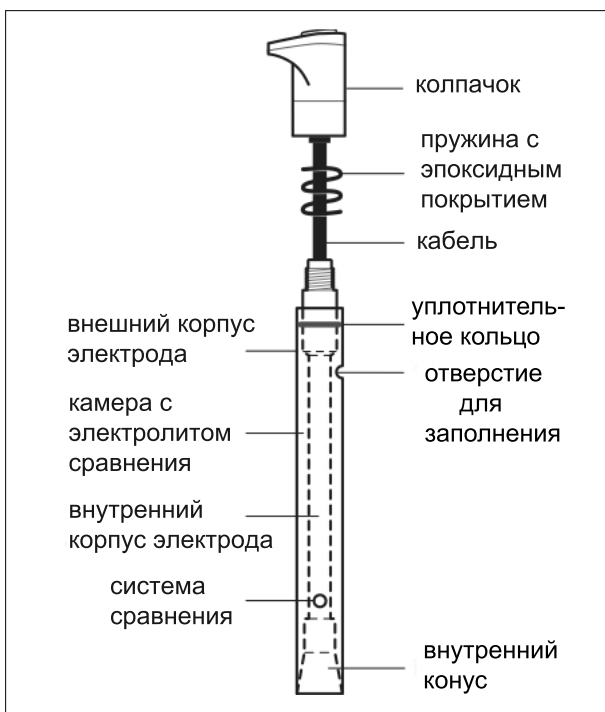
Снимите защитный транспортировочный колпачок с чувствительного элемента. Сохраните защитный колпачок. Залейте в электрод электролит Ion Electrolyte A.

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.





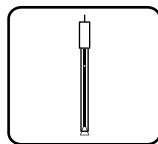
**Рис. 1.** Комбинированный фтор-селективный электрод *perfectION™*

## Проверка функционирования электрода (крутизна)

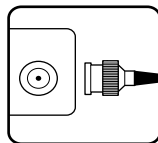
Описанную ниже процедуру можно использовать с большинством моделей измерителей для проверки функционирования электрода.

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

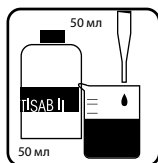
- 
1. Если электрод хранился в сухом состоянии, выполните операции, описанные в разделе **«Подготовка электрода»**.



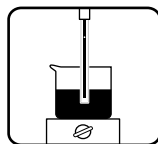
- 
2. Подключите электрод к анализатору, позволяющему измерять потенциал. Включите анализатор в режим измерения потенциала.



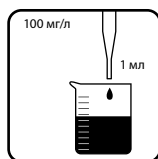
- 
3. Залейте 50 мл дистиллированной воды и 50 мл TISAB II в стакан емкостью 150 мл. Тщательно перемешайте раствор. Если используется TISAB III, залейте 90 мл дистиллированной воды и 10 мл TISAB III в стакан емкостью 150 мл. Тщательно перемешайте раствор.



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



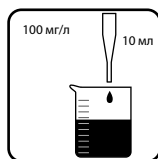
- 
5. Выберите стандартный фторидный раствор с концентрацией 0,1 моль/л или 100 мг/л. С помощью пипетки введите 1 мл стандарта в стакан и тщательно перемешайте раствор. После установления показаний запишите



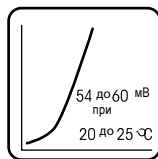
измеренную величину электродного потенциала в милливольтгах.

---

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



7. В диапазоне температур раствора от 20 до 25°C разность двух измеренных значений потенциала должна лежать в пределах от 54 до 60 мВ. Если разность значений потенциала выходит за пределы этого диапазона, см. раздел «Устранение неисправностей».



## Требования к пробам

Корпус фтор-селективного 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 пробы не должна превышать 100°C.

Перед выполнением измерений во все пробы и стандарты необходимо добавлять буфер-регулятор ионной силы TISAB.

## Рекомендации по выполнению измерений

Концентрация фтора может быть выражена в молях на литр (моль/л), миллиграммах на литр (мг/л) или любых других единицах концентрации.

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

моль/л	мг/л в пересчете на фторид-ион (F <sup>-</sup> )
1,0	19 000
10 <sup>-1</sup>	1 900
10 <sup>-2</sup>	190
10 <sup>-3</sup>	19
10 <sup>-4</sup>	1,9

- Выбрав TISAB II или TISAB III, его следует добавлять ко всем пробам и стандартам таким образом, чтобы степень разбавления TISAB во всех растворах была одинаковой. Добавляйте по 50 мл TISAB II на 50 мл стандарта или пробы. Добавляйте по 10 мл TISAB III на 90 мл стандарта или пробы.
- Перемешивание всех стандартов и проб следует выполнять с одинаковой интенсивностью.
- Для выполнения калибровки используйте только свежеприготовленные стандартные растворы.
- Перед тем, как перенести электрод из одного раствора в другой, промойте его деионизированной водой, а затем встряхните, чтобы исключить перекрестное загрязнение проб. Не протирайте чувствительный элемент электрода.
- Для достижения максимальной точности измерений все пробы и стандарты должны иметь одну и ту же температуру.
- Для исключения погрешностей измерения, связанных с передачей тепла от магнитной мешалки к перемешиваемому раствору, подложите под стакан прокладку из картона или пенополистирола.

- Проверьте калибровку электрода через каждые два часа, помещая его в свежую аликвоту стандарта с наименьшей концентрацией, используемого для калибровки. Если изменение показаний превышает 2%, следует повторить процедуру калибровки электрода.
- Если при погружении электрода в раствор на поверхности чувствительного элемента образуются воздушные пузырьки, извлеките электрод из раствора и снова погрузите его.
- Для проб с высокой ионной силой следует подготовить стандарты с фоновым составом, аналогичным составу пробы.
- Величину pH растворов с сильной кислотой или основной реакцией перед добавлением TISAB следует довести до уровня 5-6В.
- Для обеспечения равномерного расхода электролита электрода сравнения заливочное отверстие в процессе выполнения измерений должно оставаться открытым
- После измерения загрязненных или вязких проб либо при увеличении времени установления показаний полностью слейте электролит из электрода и промойте открытую диафрагму деионизированной водой. Удалите остатки воды из электрода и залейте в него свежий электролит. Нажмите на колпачок электрода, чтобы слить несколько капель электролита, затем восполните потерю раствора.
- Начните выполнение калибровки или измерения со стандарта или пробы с минимальной концентрацией.

## **Хранение и техническое обслуживание электрода**

### **Хранение электрода**

В перерывах между измерениями продолжительностью до одной недели электрод следует держать в растворе хлористого калия с концентрацией 4 моль/л с добавлением фторидного стандарта. Концентрация фторид-ионов в растворе для хранения электрода должна приблизительно соответствовать наименее концентрированному стандарту, используемому для калибровки. Не добавляйте TISAB к раствору, в котором хранится электрод. Электролит внутри электрода не должен испаряться, поскольку это приведет к кристаллизации.

Если предполагаемый срок хранения превышает одну неделю, слейте из электрода электролит, промойте камеру электрода сравнения дистиллированной водой и храните электрод в сухом состоянии, установив защитный транспортировочный колпачок на чувствительный элемент.

### **Полировка чувствительной поверхности комбинированного фтор-селективного электрода**

Чувствительная поверхность твердотельных электродов со временем подвергается износу, признаками которого являются дрейф, плохая повторяемость результатов и потеря чувствительности при измерении проб с низкими значениями концентрации. Для восстановления характеристик электрода следует отполировать чувствительную поверхность с помощью полировальной ленты. Полировальную ленту можно также использовать в случае эрозии или химического отравления чувствительной поверхности.

1. Отрежьте приблизительно 2,5 см полировальной ленты.
2. Удерживайте электрод чувствительной поверхностью вверх.
3. Нанесите несколько капель дистиллированной воды на чувствительную поверхность.
4. Поместите на чувствительную поверхность отрезок полировальной ленты рабочей стороной вниз и слегка прижмите его пальцем.

5. Вращайте электрод в течение приблизительно 30 с.
6. Ополосните электрод дистиллированной водой и выдержите в стандартном фторидном растворе 1 мг/л или  $10^{-4}$  моль/л в течение 10 мин.

### **Промывка комбинированного фтор-селективного электрода**

При наличии загрязнений или отложений в области между гильзой наружного корпуса и внутренним конусом электрода промойте это место электролитом или дистиллированной водой.

1. Удерживая электрод одной рукой за корпус, нажмите большим пальцем на колпачок электрода, чтобы слить весь электролит.
2. Залейте в электрод дистиллированную воду, затем полностью слейте ее, нажав большим пальцем на колпачок электрода.
3. Залейте свежий электролит до уровня заливочного отверстия электрода. Нажмите на колпачок электрода, чтобы слить несколько капель электролита, затем восполните потерю раствора.

## Порядок разборки и сборки комбинированного фтор-селективного электрода

*Примечание: разборка электрода может потребоваться только при необходимости тщательной очистки.*

1. Наклоните электрод, чтобы электролит смочил кольцевое уплотнение на корпусе электрода. Удерживая электрод одной рукой за корпус, нажмите большим пальцем на колпачок электрода, чтобы слить весь электролит.
2. Отверните колпачок, вращая его против часовой стрелки, затем сдвиньте колпачок 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 внутренний конус чистой безворсовой салфеткой и, осторожно поворачивая из стороны в сторону, извлеките его из наружного корпуса. Не прикасайтесь к грануле, установленной над конусом, чтобы не повредить ее. Промойте дистиллированной водой наружную поверхность внутреннего корпуса электрода и наружный корпус целиком. Просушите все элементы на воздухе.
5. 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.
6. Осторожно поворачивая из стороны в сторону внутренний корпус, введите его в наружный корпус таким образом, чтобы торцы обоих корпусов оказались заподлицо.
7. Установите пружину на корпус электрода и заверните колпачок. Залейте в электрод электролит.

## 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 фторидный 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 фторидный 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 фторидный 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 фторидного раствора с концентрацией 100 мг/л из стандартного раствора с концентрацией 260 мг/л:

$C_1$  = 100 мг/л

$V_1$  = неизвестный объем

$C_2$  = 100 мг/л

$V_2$  = 100 мл

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

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

Для того чтобы приготовить стандартный фторидный 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 (от 50 до 100 раз) превышающих концентрациях комплексообразователей. Как и в методе прямой калибровки, концентрация может быть выражена в любых удобных единицах.

- **Метод стандартных добавок** полезен при измерении разбавленных проб, проверке результатов прямой калибровки (в отсутствие комплексообразователей) или при измерении общей концентрации иона в условиях превышающей концентрации комплексообразователей. Электрод 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 стандартного вычитания** 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 стандартного вычитания 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; для устранения влияния сложной матрицы проб; 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 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 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. Точность результатов, полученных методом титрования, приблизительно в десять раз превышает точность прямой калибровки.

## Метод прямой калибровки

### Типичная кривая прямой калибровк

При использовании метода прямой калибровки калибровочная кривая либо хранится в памяти измерителя, либо 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 двух стандартов. Для определения нелинейных участков требуется большее количество точек. Описанные ниже процедуры прямой калибровки приводятся для диапазона концентраций, соответствующего линейному участку электродной характеристики. Процедуры измерения в области низких концентраций, соответствующих нелинейному участку электродной характеристики, описаны в следующем разделе

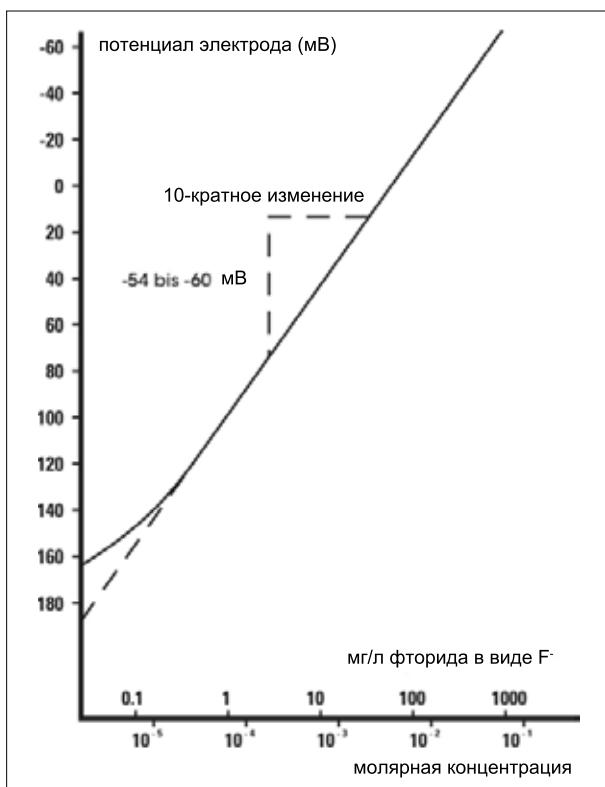


Рис. 2. Типичная кривая прямой калибровки

## Подготовка к проведению прямой калибровки

1. Подготовьте электрод согласно указаниям раздела **«Подготовка электрода»**.
2. Подключите электрод к анализатору.
3. Подготовьте не менее двух стандартов, 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. Указания по подготовке стандартов см. в разделе **«Последовательное разбавление»**. Все пробы и стандарты должны иметь одну и ту же температуру. Сведения о зависимости характеристик электрода от температуры см. в разделе «Влияние температуры».

Добавляйте по 50 мл TISAB II на 50 мл пробы, чтобы степень разбавления TISAB в растворах проб и стандартов была одинаковой.

## Порядок выполнения прямой калибровки с использованием иономера

**Примечание:** дополнительные сведения см. в руководстве по эксплуатации измерительного прибора.

1. Отмерьте 50 мл наименее концентрированного стандарта и 50 мл TISAB II, затем слейте растворы в стакан емкостью 150 мл. Тщательно перемешайте раствор.
2. Ополосните электрод деионизированной водой, тщательно просушите салфеткой и поместите в стакан с наименее концентрированным стандартом. После установления показаний отрегулируйте измеритель согласно указаниям руководства по эксплуатации таким образом, чтобы его показания соответствовали номинальной концентрации стандарта.
3. Отмерьте 50 мл более концентрированного стандарта и 50 мл TISAB II, затем слейте растворы во второй стакан емкостью 150 мл. Тщательно перемешайте раствор.
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. Запишите результирующую величину крутизны. При температурах стандартов от 20 до 25°C крутизна должна лежать в пределах от -54 до -60 мВ.
6. Отмерьте 50 мл пробы и 50 мл TISAB II, затем слейте растворы в чистый стакан емкостью 150 мл. Тщательно перемешайте раствор.
7. Ополосните электрод деионизированной водой, тщательно просушите салфеткой и поместите в стакан с пробой. Считайте значение концентрации пробы на дисплее измерителя.

**Примечание:** если используется TISAB III, добавьте по 5 мл TISAB III к 50 мл стандарта или пробы на шагах 1, 3 и 6.

## **Порядок выполнения прямой калибровки с использованием измерителя потенциала**

1. Включите анализатор в режим измерения потенциала.
2. Отмерьте 50 мл наименее концентрированного стандарта и 50 мл TISAB II, затем слейте растворы в стакан емкостью 150 мл. Тщательно перемешайте раствор.
3. Ополосните электрод деионизированной водой, тщательно просушите салфеткой и поместите в стакан с наименее концентрированным стандартом. После установления показаний запишите результат измерения в милливольтх и соответствующее значение концентрации.
4. Отмерьте 50 мл более концентрированного стандарта и 50 мл TISAB II, затем слейте растворы во второй стакан емкостью 150 мл. Тщательно перемешайте раствор.
5. Ополосните электрод деионизированной водой, тщательно просушите салфеткой и поместите в стакан с более концентрированным стандартом. После установления показаний запишите результат измерения в милливольтх 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 50 мл пробы и 50 мл TISAB II, затем слейте растворы в чистый стакан емкостью 150 мл. Тщательно перемешайте раствор.
8. Ополосните электрод деионизированной водой, тщательно просушите салфеткой и поместите в стакан. После установления показаний запишите измеренную величину потенциала в милливольтх.
9. По калибровочной кривой, построенной на шаге 6, определите неизвестную величину концентрации пробы.

**Примечание:** если используется TISAB III, добавьте по 5 мл TISAB III к 50 мл стандарта или пробы на шагах 2, 4 и 7.

## Метод калибровки для измерений в области низких концентраций

Этот метод предназначен для измерения в растворах с низкой ионной силой и концентрацией фторид-ионов менее  $2 \times 10^{-5}$  моль/л (0,38 мг/л), не содержащих комплексообразователей. Для растворов с низкой концентрацией фторида, 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.
- Для добавления к стандартам и пробам всегда используйте раствор TISAB, предназначенный для измерений в области низких концентраций.



## Подготовка к проведению калибровки в области низких концентраций

1. Подготовьте электрод согласно указаниям раздела «Подготовка электрода».
2. Подключите электрод к анализатору. Включите анализатор в режим измерения потенциала.
3. Приготовьте раствор TISAB для измерений в области низких концентраций. См. указания в разделе «**Необходимое оборудование**». Используйте этот раствор TISAB только для измерений в области низких концентраций.
4. Приготовьте 100 мл стандартного раствора. Разбавьте фторидный стандарт 1000 мг/л до концентрации 10 мг/л.
5. Смешайте в стакане 100 мл TISAB для измерений в области низких концентраций и 100 мл стандарта.

**Примечание:** TISAB для измерений в области низких концентраций не содержит комплексообразователей, включает меньшее количество компонентов и имеет пониженную ионную силу по сравнению с TISAB II и TISAB III. Он улучшает характеристики электрода при измерениях в области низких концентраций в пробах, не содержащих мешающих ионов. TISAB для измерений в области низких концентраций следует использовать при измерении проб с концентрацией фторид-ионов менее 0,4 мг/л ( $2 \times 10^{-5}$  моль/л), не содержащих ионов, которые образуют комплексные соединения с фтором, например, железа или алюминия.

## Процедуры калибровки и измерения в области низких концентраций

1. Отмерьте 50 мл деионизированной воды и 50 мл TISAB для измерений в области низких концентраций в стакан емкостью 150 мл.
2. Ополосните электрод деионизированной водой, тщательно просушите салфеткой и поместите в стакан. Тщательно перемешайте раствор.
3. В соответствии с данными **табл. 2** по шагам введите в стакан приготовленную смесь стандартного фторидного раствора с концентрацией 10 мг/л или  $10^{-3}$  моль/л и TISAB для измерений в области низких концентраций. Запишите установившиеся показания в милливольтгах после введения каждой порции.
4. Постройте калибровочную кривую на бумаге с полулогарифмической сеткой, откладывая измеренные значения электродных потенциалов (в линейном масштабе) от оси концентраций (имеющей логарифмический масштаб). Каждый день необходимо строить новую калибровочную кривую, используя свежие стандартные растворы.
5. Отмерьте 50 мл пробы и 50 мл TISAB для измерений в области низких концентраций в чистый стакан емкостью 150 мл. Ополосните электрод деионизированной водой, тщательно просушите салфеткой и поместите в стакан с пробой.
6. Тщательно перемешайте раствор. После установления показаний запишите измеренную величину потенциала в милливольтгах.
7. По калибровочной кривой для нижнего диапазона концентраций определите концентрацию фтора в пробе, соответствующую измеренному потенциалу.

**Таблица 2. Калибровочная таблица для измерений в области низких концентраций**

*Пошаговое добавление стандарта (с TISAB для измерений в области низких концентраций) к 50 мл дистиллированной воды и 50 мл раствора TISAB для измерений в области низких концентраций*

Шаг	Емкость пипетки	Добавляемый объем	мг/л	моль/л
1	1 мл	0,1 мл	0,01	$1 \times 10^{-6}$
2	1 мл	0,1 мл	0,02	$2 \times 10^{-6}$
3	1 мл	0,2 мл	0,04	$4 \times 10^{-6}$
4	1 мл	0,2 мл	0,06	$6 \times 10^{-6}$
5	1 мл	0,4 мл	0,10	$1 \times 10^{-5}$
6	2 мл	2,0 мл	0,29	$2,9 \times 10^{-5}$
7	2 мл	2,0 мл	0,48	$4,8 \times 10^{-5}$

## Метод стандартных добавок

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.
- 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 к измерениям с использованием метода стандартных добавок

1. Подготовьте электрод согласно указаниям раздела «Подготовка электрода».
2. Подключите электрод к анализатору.
3. Подготовьте стандартный раствор, добавление которого к раствору пробы будет приводить к удвоению концентрации фтора в пробе. Используйте данные, приведенные в табл. 3.
4. Определите крутизну электрода в соответствии с указаниями раздела «Проверка функционирования электрода (крутизна)».
5. Ополосните электрод деионизированной водой.

**Таблица 3.** Подготовка стандарта для измерения методом стандартных добавок

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 измерения с использованием измерителя, имеющего специальный режим работы для измерений методом стандартных добавок

1. Включите анализатор в режим измерения методом стандартных добавок. дополнительные сведения см. в руководстве по эксплуатации измерительного прибора.
2. Отмерьте 50 мл пробы и 50 мл TISAB II или 5 мл TISAB III, затем слейте растворы в стакан. Ополосните электрод деионизированной водой и поместите в стакан с пробой. Тщательно перемешайте раствор.
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 раствор.
5. После установления показаний запишите измеренную величину концентрации раствора пробы

## Порядок измерения методом стандартных добавок с использованием измерителя потенциала

1. Включите анализатор в режим измерения относительного потенциала. Если измеритель не имеет такого режима, используйте режим измерения потенциала.
2. Отмерьте 50 мл пробы и 50 мл TISAB II или 5 мл TISAB III, затем слейте растворы в стакан емкостью 150 мл. Тщательно перемешайте раствор.
3. Ополосните электрод деионизированной водой, тщательно просушите салфеткой и поместите в стакан. После установления показаний запишите измеренную величину потенциала в милливольттах.
4. С помощью пипетки введите требуемое количество стандартного раствора в стакан с пробой. Тщательно перемешайте раствор.
5. После установления показаний запишите измеренную величину потенциала в милливольттах. Рассчитайте величину  $\Delta E$  путем вычитания первого результата измерения из второго.
6. По **табл. 4** определите величину  $Q$ , соответствующую изменению потенциала  $\Delta E$ . Исходная концентрация пробы рассчитывается по следующей формуле:

$$C_{\text{пробы}} = Q * C_{\text{стандарта}}$$

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

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

$Q$  = значение из табл. 4

Значения  $Q$ , приведенные в таблице, соответствуют изменению объема раствора на 10%. Величину  $Q$  для других значений крутизны и изменения объема можно рассчитать по следующей формуле:

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

$\Delta E = E_2 - E_1$

$S$  = крутизна электрода

$p$  = объем стандарта/объем пробы

**Таблица 4.** Значения Q соответствующие изменению объема раствора на 10%; значения крутизны (в заголовках столбцов) указаны в милливольтгах на декаду

ΔE	Отношение концентраций Q			
	Одновалентный ион	-57.2	-58.2	-59.2
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	0,2436	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	0,2073
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
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

<b>ΔE</b>	<b>Отношение концентраций Q</b>			
	<b>Одновалентный ион</b>	<b>-57,2</b>	<b>-58,2</b>	<b>-59,2</b>
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	0,055
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
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	0,01551
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

## Титриметрические методы

Фтор-селективный электрод позволяет с высокой точностью определять конечную точку при титровании фторидсодержащих проб с использованием нитрата лантана в качестве титранта. При условии точного соблюдения методики общая концентрация фторид-ионов в пробе может быть определена с погрешностью не более  $\pm 0,2\%$ . Для получения крутого перепада и четко выраженной точки перегиба на кривой титрования общая концентрация фторид-ионов в пробе должна быть не ниже  $10^{-3}$  моль/л.

Титрование фторид-иона в присутствии алюминия, железа или трехвалентного хрома в концентрациях свыше 1% (относительно общей концентрации фторид-иона) дает неудовлетворительные результаты.

Ниже описана процедура титрования фторидсодержащей пробы с использованием нитрата лантана в качестве титранта.

1. Приготовьте раствор нитрата лантана с концентрацией 0,1 моль/л, добавив 43,3 г  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в мерную колбу емкостью 1 л, содержащую приблизительно 700 мл дистиллированной воды. После растворения осадка долейте в колбу дистиллированную воду до отметки.
2. Выполните стандартизацию раствора нитрата лантана путем титрования его фторидным стандартом в концентрации 0,1 моль/л. С помощью пипетки введите точно 25 мл фторидного стандарта в пластиковый стакан емкостью 250 мл и добавьте 50 мл дистиллированной воды. Поместите электрод в стакан с пробой. Тщательно перемешивайте раствор в течение всего процесса титрования.
3. Отредактируйте шаблон метода титрования «**Titer with EQP**», входящий в состав ПО титраторов Tx Excellence и G20 Compact, и выполните титрование до точки эквивалентности (EQP). Точка эквивалентности — это точка, соответствующая максимальному наклону кривой титрования (точка перегиба). См. рис. 3. Титр раствора нитрата лантана рассчитывается по объему титранта VEQ, соответствующему точке эквивалентности EQP. Ополосните электрод и тщательно просушите салфеткой.
4. Выполните титрование анализируемых проб. С помощью пипетки введите точно 25 мл пробы в стакан емкостью 250 мл и добавьте 50 мл дистиллированной воды. Поместите электрод в стакан с пробой. Тщательно перемешивайте раствор в течение всего процесса титрования.



5. Отредактируйте шаблон метода титрования «EQP», входящий в состав ПО титраторов Tx Excellence и G20 Compact, и выполните титрование до точки эквивалентности (EQP), используя в качестве титранта стандартизированный раствор нитрата лантана. Концентрация раствора пробы рассчитывается по следующей формул:

$$R \text{ (моль/л)} = Q \cdot C / m$$

где:

$$Q = V_{EQ} \cdot c \cdot \text{ТИТР}$$

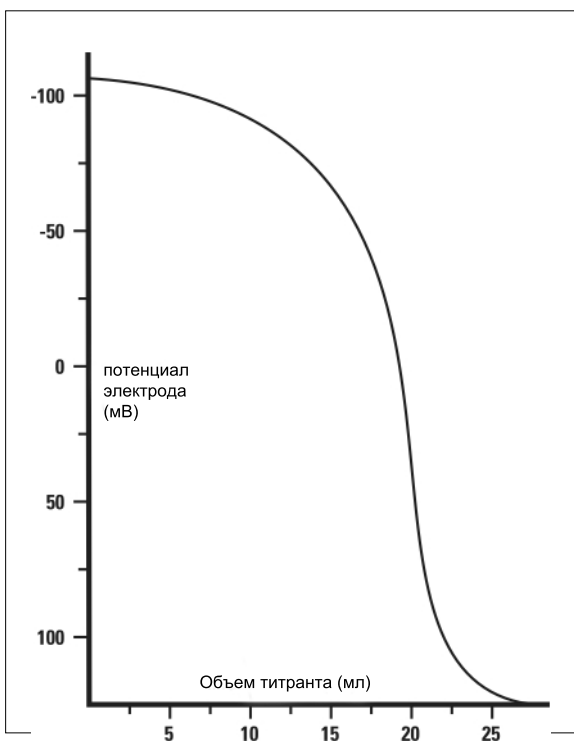
$V_{EQ}$  = объем титранта в точке эквивалентности

$c$  = номинальная концентрация титрирующего раствора нитрата лантана

ТИТР = титр титрирующего раствора нитрата лантана

$C$  =  $1/z$ ,  $z=3$  (химический эквивалент нитрата лантана)

$m$  = объем раствора пробы



**Рис. 3.** Кривая титрования пробы с концентрацией  $F^-$  0,114 моль/л с титрирующим раствором 0,1 моль/л  $La(NO_3)_3$ .

## Фторид в кислых растворах

В растворах с уровнем pH менее 5 ионы водорода связывают часть фторид-ионов, образуя комплексы HF или  $\text{HF}_2^-$ , которые не обнаруживаются фтор-селективным электродом. Для того чтобы высвободить фторид-ионы из комплексов, перед измерением необходимо довести уровень pH раствора до слабокислого или слабоосновного. Сильные основания, такие, как гидроксид натрия, не следует использовать для регулировки уровня pH, поскольку общая ионная сила проб и стандартов после такой регулировки будет различаться в зависимости от исходного уровня pH раствора и количества добавленного гидроксида натрия. Различия в величине общей ионной силы ухудшают точность измерения концентрации. Разбавление проб и стандартов значительным избытком уксуснокислого натрия, напротив, позволяет привести pH растворов к уровню немного выше 5 и выровнять величины общей ионной силы проб и стандартов

## Порядок измерения:

1. Приготовьте раствор уксуснокислого натрия в концентрации 15%. Растворите уксуснокислый натрий ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) в дистиллированной воде. Раствор уксуснокислого натрия необходимо приготовить в количестве, достаточном для разбавления всех проб и стандартов.
2. Приготовьте фоновый раствор, содержащий все компоненты пробы, за исключением фтора. Используйте этот раствор для приготовления стандартов.
3. Приготовьте стандарты, охватывающие диапазон концентраций анализируемых проб, смешивая фторидный стандарт с фоновым раствором. Разбавьте все стандарты раствором уксуснокислого натрия в отношении 10:1 (9 частей уксуснокислого натрия на 1 часть стандарта). При концентрации фторид-ионов в стандартах менее 10 мг/л свежие стандарты необходимо готовить раз в две недели. Для работы с иономером (измерителем концентрации) необходимо приготовить не менее двух стандартов. Для работы с измерителем потенциала необходимо приготовить не менее трех стандартов.
4. Выполните калибровку электрода в соответствии с указаниями раздела «**Проверка функционирования электрода (крутизна)**».
5. Выполните измерение анализируемых проб. Разбавьте все анализируемые пробы раствором уксуснокислого натрия в отношении 10:1 (9 частей уксуснокислого натрия на 1 часть пробы).

**Примечание:** во многих случаях для приготовления стандартов не обязательно использовать фоновые растворы. Если результаты измерения стандарта, приготовленного с использованием фонового раствора, не отличаются (после разбавления уксуснокислым натрием) от результатов измерения стандарта, приготовленного на основе чистого фторида натрия, значит, добавлять фоновый раствор не требуется.

## Фторид в основных растворах

В основных растворах с низкой концентрацией фторид-ионов (менее  $10^{-4}$  моль/л при pH 9,5 и выше) электрод реагирует как на гидроксид-ионы, так и на фторид-ионы. Измеряемые значения потенциала при одновременном присутствии гидроксид-иона и фторид-иона оказываются ниже, чем в присутствии только фторид-иона. См. раздел **«Мешающие ионы»**.

Смещение pH к уровням от 5 до 6 путем добавления буферного раствора уксуснокислого калия в концентрации 4,0 моль/л устраняет погрешности, связанные с присутствием гидроксид-иона, и повышает ионную силу проб и стандартов до одного и того же уровня. После разбавления проб и стандартов буферным раствором в отношении 10:1 концентрация фторид-иона может быть определена обычным способом.

## Порядок измерения:

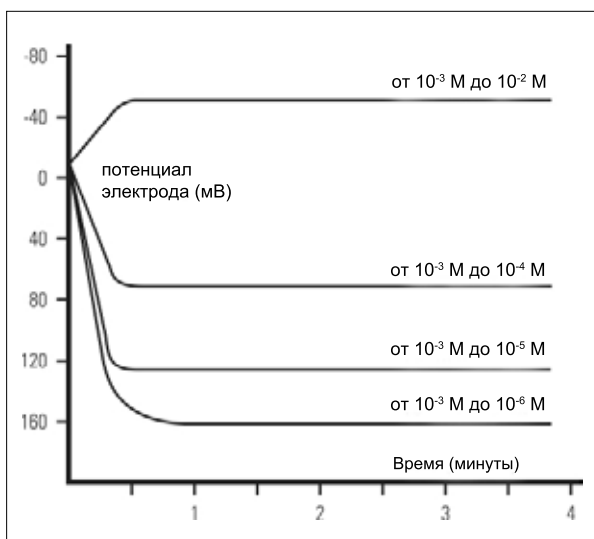
1. Приготовьте буферный раствор уксуснокислого калия с концентрацией 4,0 моль/л, для чего разведите две части уксусной кислоты ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) концентрацией 6,0 моль/л одной частью воды на водяной бане. Непрерывно помешивая, медленно добавляйте в раствор уксусной кислоты 50% раствор КОН до достижения уровня pH 5. Раствор уксуснокислого калия необходимо приготовить в количестве, достаточном для разбавления всех проб и стандартов.
2. При необходимости приготовьте фоновый раствор, содержащий все компоненты пробы, за исключением фтора. Используйте этот раствор для приготовления стандартов.
3. Приготовьте стандарты, охватывающие диапазон концентраций анализируемых проб, смешивая фторидный стандарт с фоновым раствором. Разбавьте все стандарты раствором уксуснокислого калия в отношении 10:1 (9 частей уксуснокислого калия на 1 часть стандарта). При концентрации фторид-ионов в стандартах менее 10 мг/л свежие стандарты необходимо готовить раз в две недели. Для работы с иономером (измерителем концентрации) необходимо приготовить не менее двух стандартов. Для работы с измерителем потенциала необходимо приготовить не менее трех стандартов.
4. Выполните калибровку электрода в соответствии с указаниями раздела **«Проверка функционирования электрода (крутизна)»**.
5. Выполните измерение анализируемых проб. Разбавьте все анализируемые пробы раствором уксуснокислого калия в отношении 10:1 (9 частей уксуснокислого калия на 1 часть пробы).

## 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. 4.



**Рис. 4.** Типичная реакция электрода на изменение концентрации NaF

## **Повторяемость**

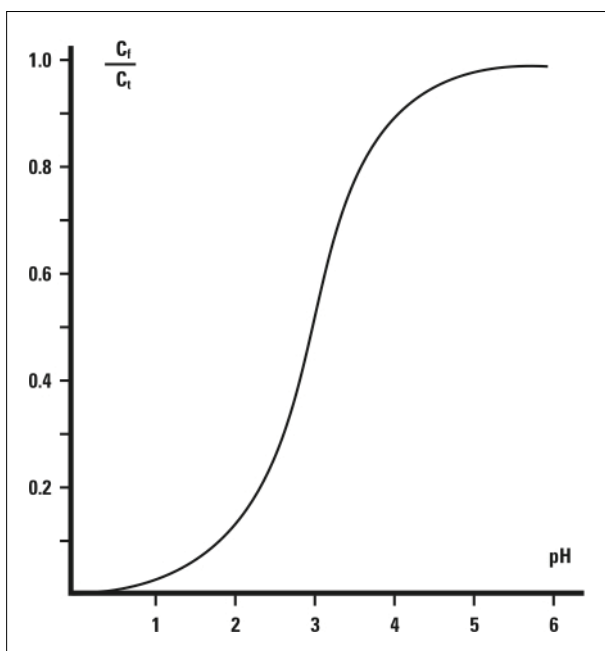
Повторяемость ограничивается такими факторами, как колебания температуры, дрейф и шумы. В пределах рабочего диапазона электрода повторяемость не зависит от концентрации. При ежечасной калибровке электрода можно получить повторяемость измерений на уровне  $\pm 2\%$ .

## **Пределы чувствительности**

В нейтральных растворах определение фторид-ионов возможно, начиная с концентраций  $10^{-6}$  моль/л (0,02 мг/л). При измерении концентраций ниже  $10^{-5}$  моль/л необходимо соблюдать особые меры предосторожности во избежание загрязнения проб. Верхний предел измерения соответствует насыщенному раствору фторида.

## 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 фторид-иона приведены в **табл. 5**. В случае изменения температуры необходимо выполнить процедуры калибровки измерителя и электрода.



**Рис. 5.** График зависимости концентрации свободных фторид-ионов от уровня pH раствора; единственным комплексообразователем является водород.



Электрод может работать в диапазоне температур от 0 до 100°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 свыше 80°C допускается выполнять только периодически.

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

Температура (°C)	Крутизна (мВ)
0	- 54,2
10	- 56,2
20	- 58,2
25	- 59,2
30	- 60,1
40	- 62,1
50	- 64,1

## Мешающие ионы

Реакция фтор-селективного электрода на фторид-ионы не зависит от присутствия большинства катионов и анионов. Анионы, наиболее часто ассоциируемые с фторид-ионом, например,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  и ацетат не нарушают функционирование электрода. Ион  $\text{OH}^-$  является мешающим ионом, см. раздел «Влияние pH». Некоторые анионы, например,  $\text{CO}_3^{2-}$  или  $\text{PO}_4^{3-}$  усиливая основную реакцию проб, тем самым усиливают мешающее действие иона  $\text{OH}^-$ , но сами по себе не являются мешающими ионами.

## Влияние pH

В кислых растворах с уровнем pH менее 5 ионы водорода связывают часть фторид-ионов, образуя недиссоциированную кислоту HF и ион  $\text{HF}_2^-$ . Рис. 5 иллюстрирует изменение доли свободных фторид-ионов в кислых растворах. Влияние гидроксид-иона на отклик электрода на фторид-ионы проявляется в том случае, если концентрация гидроксид-иона превышает одну десятую концентрации фторид-иона. Например, при уровне pH 7, когда концентрация гидроксид-иона составляет  $10^{-7}$  моль/л или менее, он не влияет на результаты измерения фторид-иона. При уровне pH 10, когда концентрация гидроксид-иона составляет  $10^{-4}$  моль/л, погрешность измерения отсутствует при концентрации фторид-иона  $10^{-2}$  моль/л, достигает 10% при концентрации  $10^{-4}$  моль/л и становится очень существенной при концентрации фторид-иона  $10^{-5}$  моль/л. См. рис. 6. Добавление растворов TISAB II или TISAB III к стандартам и пробам смещает pH к уровням от 5,0 до 5,5, позволяя избежать мешающего влияния гидроксид-иона и образования водородных комплексов фтора. TISAB IV смещает pH к уровню приблизительно 8,5; его не следует использовать при измерениях в области низких концентраций.

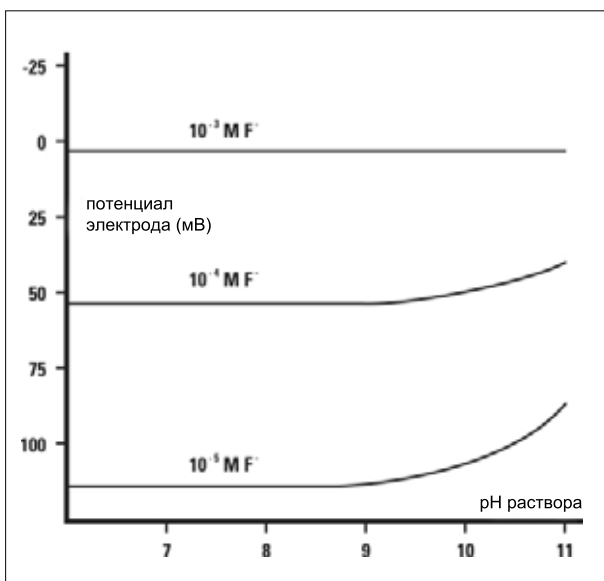


Рис. 6. Характеристики электрода в основных растворах

## Комплексообразование

Фторид-ионы образуют комплексы с алюминием, кремнием, железом (+3), а также с другими многовалентными катионами и водородом. Степень комплексообразования зависит от концентрации комплексообразователя, общей концентрации фторид-иона, а также от уровня pH и общей ионной силы раствора.

Буферы-регуляторы TISAB II и III содержат реагент ЦДТА, который избирательно связывает ионы железа или алюминия в растворах проб. В пробе с концентрацией фторид-иона 1 мг/л TISAB II или III способен связать приблизительно 5 мг/л алюминия или железа. При более высоких концентрациях алюминия или железа можно использовать TISAB IV.

## Теория работы

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

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

где:

$E$  = измеренный электродный потенциал

$E_0$  = потенциал электрода сравнения (константа)

$A$  = уровень активности фторид-ионов в растворе

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

Величина  $A$  — это уровень активности, или «эффективная концентрация» свободных фторид-ионов в растворе. Активность фторид-ионов связана с концентрацией свободных фторид-ионов  $C_f$  через коэффициент активности  $y_i$ .

$$A = y_i * C_f$$

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 повышения фоновой ионной силы, высвобождения фторид-ионов из комплексов и поддержания оптимального уровня pH ко всем фторидным стандартам и пробам добавляют буфер-регулятор общей ионной силы (TISAB).

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

При поиске причин неисправностей рекомендуется придерживаться определенной последовательности. Для упрощения поиска причин неисправностей измерительную систему можно условно разбить на четыре элемента: измеритель, электрод, проба/измерение и метод.

### Измеритель/титратор

Измеритель/титратор — это самый простой компонент системы с точки зрения выявления и устранения причин ошибки. Необходимые сведения см. в руководстве по эксплуатации измерителя/титратора.

### Электрод

1. Тщательно промойте электрод дистиллированной водой.
2. Проверьте функционирование электрода в соответствии с указаниями раздела **«Проверка функционирования электрода (крутизна)»**.
3. При неудовлетворительных результатах этой процедуры см. раздел **«Рекомендации по выполнению измерений»**. Тщательно очистите электрод, как указано в разделе **«Техническое обслуживание электрода»**. Слейте из электрода электролит и залейте свежий.
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.
6. **Прежде чем заменить электрод, еще раз прочитайте настоящее руководство и тщательно очистите электрод; выполните все указанные операции подготовки электрода; используйте рекомендованный электролит, и калибровочные стандарты; выполните измерение проб, соблюдая все рекомендации и сверяясь с разделом «Перечень контрольных операций при поиске неисправностей».**

## Пробы/измерения

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. См. раздел **«Последовательное разбавление»**. Электрод и измеритель могут правильно работать со стандартами и неправильно — с пробами. В этом случае проверьте состав пробы на наличие мешающих или несовместимых компонентов и убедитесь в отсутствии неучтенных температурных эффектов. См. разделы **«Требования к пробам»**, **«Влияние температуры»**, **«Мешающие ионы»** и **«Влияние pH»**.

## Метод

Если проблема сохраняется, проверьте используемые методики работы. Еще раз прочитайте разделы руководства с описаниями процедур калибровки и проверьте соблюдение всех приведенных в них указаний. Убедитесь в том, что ожидаемая концентрация измеряемого иона лежит в пределах чувствительности электрода.

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 измерении низких концентраций следуйте указаниям, приведенным в разделе **«Калибровка в области низких концентраций»**.

## Перечень контрольных операций при поиске неисправностей

- Не залит электролит — залейте электролит до уровня заливочного отверстия электрода. См. дополнительные сведения в разделе **«Подготовка электрода»**.
- Используется несоответствующий электролит — см. рекомендуемый электролит в разделе **«Подготовка электрода»**.
- Сухая диафрагма электрода — нажмите на колпачок электрода, чтобы слить несколько капель электролита.
- Электрод загрязнен — см. указания по очистке электрода в разделе **«Техническое обслуживание электрода»**.
- Стандартные растворы загрязнены или приготовлены неправильно — приготовьте свежие стандартные растворы. См. разделы **«Рекомендации по выполнению измерений»** и **«Аналитические методы»**.
- Не используется TISAB либо используется несоответствующий TISAB — TISAB необходимо добавлять ко всем стандартам и пробам. См. сведения о растворах TISAB в разделе **«Необходимое оборудование»**.
- Пробы и стандарты имеют различную температуру — все растворы должны иметь одну и ту же температуру.
- Воздушные пузырьки на чувствительном элементе — извлеките электрод из раствора и снова погрузите его, чтобы удалить пузырьки.
- Электрод неправильно подключен к измерителю/титратору — отключите и снова подключите электрод к измерителю/титратору.



- Неправильное заземление измерителя/титратора или мешалки — проверьте цепи заземления измерителя/титратора и мешалки.
- Наличие зарядов статического электричества — протрите пластиковые детали измерителя/титратора раствором моющего средства.
- Неисправность измерителя/титратора — проверьте функционирование измерителя/титратора. См. руководство по эксплуатации измерителя/титратора.



## 7. Информация для заказа

<u>Наименование</u>	<u>№ заказа.</u>
Комбинированный фтор-селективный электрод perfectION™ comb F <sup>-</sup> с разъемом BNC:	<b>51344715</b>
Комбинированный фтор-селективный электрод perfectION™ comb F <sup>-</sup> с разъемом Lemo:	<b>51344815</b>
Электролит Ion Electrolyte A:	<b>51344750</b>
Стандартный фторидный раствор 1000 мг/л:	<b>51344775</b>
TISAB II с ЦДТА:	<b>51344765</b>
TISAB III, концентрат с ЦДТА:	<b>51344766</b>
Съемный конус:	<b>00022986</b>



## 8. Технические характеристики электрода

### Тип диафрагмы

твердотельная

### Диапазон измеряемых концентраций

От  $10^{-6}$  моль/л до насыщенного раствора  
от 0,02 мг/л до насыщенного раствора

### Диапазон pH

pH от 5 до 7 при  $10^{-6}$  моль/л (0,02 мг/л F<sup>-</sup>)

### Диапазон температур

от 0 до 80°C в длительном режиме,  
от 80 до 100°C в повторно-кратковременном режим

### Сопротивление электрода

от 150 до 200 кОм

### Повторяемость

± 2%

### Минимальный объем пробы

5 мл в стакане емкостью 50 мл

### Размеры

Диаметр корпуса: 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-51710846