

Руководство по ионселективным
электродам perfectION™

perfectION™

комбинированный свинец-
селективный электрод

Успешное ионселективное
измерение



METTLER TOLEDO

Оглавление

1. Введение	1
2. Необходимое оборудование	3
3. Подготовка к измерениям	4
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	12
4. Аналитические методы	13
Метод прямой калибровки	15
Метод прямой калибровки с малыми объемами растворов	19
Метод калибровки для измерений в области низких концентраций	22
Метод стандартных добавок	24
Метод титрования свинца	31
Метод титрования сульфат-ионов	32
5. Характеристики электрода	34
Выходной сигнал электрода	34
Пределы чувствительности	34
Повторяемость	34
Влияние температуры	34
Мешающие ионы	35
Комплексообразование	36
Влияние pH	36
Теория работы	37
6. Устранение неисправностей	39
Перечень контрольных операций при поиске неисправностей	41
7. Информация для заказа	43
8. Технические характеристики электрода	45

Введение

Необходимое
оборудованиеПодготовка к
измерениямАналитические
методыХарактеристики
электродаУстранение
неисправностейИнформация для
заказаТехнические
характеристики
электрода

1. Введение

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

Комбинированный свинец-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 свинец-селективный электрод perfectION™ выпускается в модификациях с разъемом BNC (номер заказа 51344730) и разъемом Lemo (номер заказа 51344830) 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 Tx (T50, T70, T90) из серии Excellence или G20 из серии Compact

Комбинированные ИСЭ METTLER TOLEDO можно использовать совместно с любым иономером, имеющим разъем типа BNC.

2. Комбинированный свинец-селективный электрод reflectION™
3. Мешалка.
4. Мерные колбы, мерные цилиндры, стаканы и пипетки. Для измерений в нижнем диапазоне концентраций потребуются пластиковые лабораторные принадлежности.
5. Дистиллированная или деионизированная вода
6. Раствор для заполнения электрода сравнения Ion Electrolyte B (номер заказа 51344751)
7. Стандартный раствор свинца 1 000 мг/л (номер заказа 51344780)
8. Метанол-формальдегидный раствор. Метанол-формальдегидный раствор снижает растворимость и замедляет окисление чувствительного элемента электрода. Метанол-формальдегидный раствор необходимо добавлять в отношении 1:1 во все пробы и стандарты.

Указания по приготовлению:

Метанол-формальдегидный раствор — добавьте три капли формальдегида в концентрации 37% к 1 л метанола чда.

9. Регулятор ионной силы для свинцового электрода (ISA): регулятор ионной силы обеспечивает выравнивание фоновой ионной силы проб и стандартов.

Указания по приготовлению:

5 моль/л NaClO_4 — отвесьте 80,25 г $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в мерную колбу емкостью 100 мл. Добавьте 50 мл дистиллированной воды и перемешивайте до полного растворения осадка. Долейте в колбу дистиллированную воду до отметки и тщательно перемешайте раствор.

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.



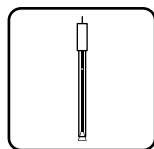
Рис. 1. Комбинированный свинцовый электрод *perfetION™*

Проверка функционирования электрода (крутизна)

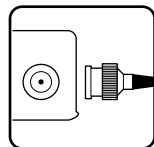
Описанную ниже процедуру можно использовать с большинством моделей измерителей для проверки функционирования электрода.

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

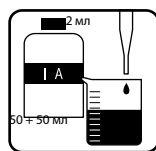
-
1. Если электрод хранился в сухом состоянии, выполните операции, описанные в разделе **«Подготовка электрода»**.



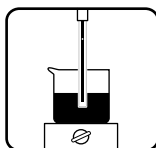
-
2. Подключите электрод к анализатору, позволяющему измерять потенциал. Включите анализатор в режим измерения потенциала.



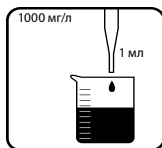
-
3. Залейте 50 мл дистиллированной воды, 50 мл метанол-формальдегидного раствора и 2 мл регулятора ионной силы в стакан емкостью 150 мл. Тщательно перемешайте раствор.



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

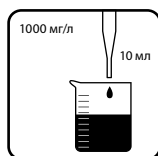


-
5. Выберите стандартный раствор свинца с концентрацией 0,1 моль/л или 1 000 мг/л. С помощью пипетки введите 1 мл стандарта в стакан и тщательно перемешайте раствор. После установления показаний запишите

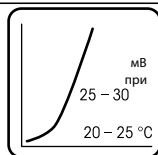


измеренную величину электродного потенциала в милливольтгах.

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 25 до 30 мВ. Если разность значений потенциала выходит за пределы этого диапазона, см. раздел «Устранение неисправностей».



Требования к пробам

Корпус свинец-селективного электрода из эпоксидного пластика устойчив к воздействию водных растворов. 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. Разность температур в 1°C для растворов свинца с концентрацией 10^{-3} моль/л приведет к возникновению погрешности приблизительно в 2%.

Температура пробы не должна превышать 50°C.

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

Рекомендации по выполнению измерений

Концентрация свинца 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 свинца

моль/л	мг/л в пересчете на ионы свинца (Pb ²⁺)
1,0	207 200
10 ⁻¹	20 720
10 ⁻²	2 072
4,83 x 10 ⁻³	1 000
10 ⁻³	207,2
10 ⁻⁴	20,72
4,83 x 10 ⁻⁶	1

- Перемешивание всех стандартов и проб следует выполнять с одинаковой умеренной скоростью. Для исключения погрешностей измерения, связанных с передачей тепла от магнитной мешалки к перемешиваемому раствору, подложите под стакан прокладку из картона или пенополистирола.
- Для выполнения калибровки используйте только свежеприготовленные стандартные растворы.
- Используйте метанол-формальдегидный раствор во всех случаях, когда это рекомендуется.
- Перед тем, как перенести электрод из одного раствора в другой, промойте его дистиллированной 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.

- Концентрированные пробы (с концентрацией свинца выше 10^{-1} моль/л) перед измерением следует разбавить.
- Проверяйте 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, осторожно постукивая по корпусу электрода.
- Для проб с высокой ионной силой следует подготовить стандарты с фоновым составом, аналогичным составу пробы.
- 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 дистиллированной 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. В этот раствор не следует добавлять регулятор ионной силы. 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 комбинированного свинец-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 растворе свинца 1 мг/л или 10^{-5} моль/л в течение 10 мин.

Промывка комбинированного свинцового 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 свинец-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 раствор свинца с концентрацией 100 мг/л: с помощью пипетки введите 10 мл стандарта 1 000 мг/л в мерную колбу емкостью 100 мл. Долейте в колбу деионизированную воду до отметки и тщательно перемешайте.
2. Для того чтобы приготовить стандартный 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 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 1 000 мл стандартного раствора с концентрацией свинца 100 мг/л из стандартного раствора с концентрацией 20 720 мг/л:

C_1 = 20 720 мг/л

V_1 = неизвестный объем

C_2 = 100 мг/л

V_2 = 1 000 мл

$20\,720 \text{ мг/л} * V_1 = 100 \text{ мг/л} * 1\,000 \text{ мл}$

$V_1 = (100 \text{ мг/л} * 1\,000 \text{ мл}) / 20\,720 \text{ мг/л} = 4,8 \text{ мл}$

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.

Калибровка в области низких концентраций выполняется аналогично методу прямой калибровки. Этот метод рекомендуется использовать в тех случаях, когда ожидаемая величина концентрации свинца в пробе не превышает 1 мг/л или 5×10^{-6} моль/л. Для компенсации нелинейности характеристики электрода в этом диапазоне концентраций рекомендуется выполнять калибровку не менее чем по трем точкам. Для приготовления калибровочных стандартов с низким значением концентрации рекомендуется использовать специальную процедуру приготовления калибровочных стандартов.

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.

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.

	Прямая калибровка	Прямая калибровка с малым объемом	Калибровка в области низких концентраций	Добавление известного	Титрование
[Pb ²⁺] < 1,0 мг/л			✓		
[Pb ²⁺] > 1,0 мг/л	✓	✓		✓	✓
Повышенная точность					✓
Разовые измерения				✓	
Малый объем пробы		✓			
Большое количество проб	✓		✓	✓	
Пониженный расход реагентов		✓			
Измерения в полевых условиях		✓			
Ионная сила более 0,1 моль/л				✓	
Сложный фоновый состав					✓

Метод прямой калибровки

Типичная кривая прямой калибровки

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.

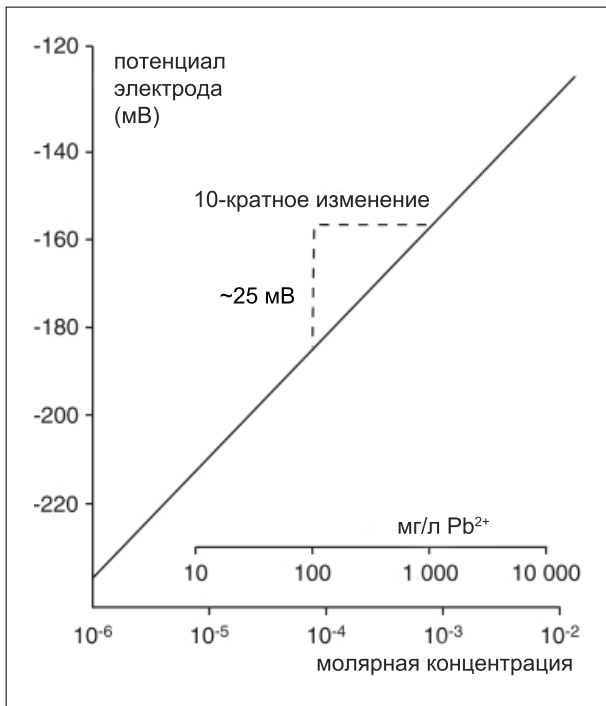


Рис. 2. Типичная кривая прямой калибровки

Обзор метода прямой калибровки

Описанные ниже процедуры прямого измерения рекомендуется использовать в диапазонах умеренной и высокой концентрации. Концентрация свинца в пробах должна быть выше 1 мг/л или 5×10^{-6} моль/л — т.е. соответствовать линейному участку характеристики электрода. В этом случае достаточно выполнить калибровку в двух точках, но можно использовать и большее количество точек. При использовании иономера значения концентрации можно считывать непосредственно с индикатора прибора. При работе с измерителем потенциала можно использовать калибровочную кривую, построенную на бумаге с полулогарифмической сеткой, либо ПО для вычисления линейной регрессии (относительно логарифмических значений концентрации) в табличном или графическом виде.

Рекомендации по выполнению калибровки

- Используемые для калибровки стандарты должны охватывать весь диапазон ожидаемых концентраций в измеряемых пробах.
- Всегда добавляйте по 2 мл регулятора ионной силы и 50 мл метанол-формальдегидного раствора на 50 мл стандарта или пробы.
- Для проб с высокой ионной силой (0,1 моль/л и выше) следует подготовить стандарты с фоновым составом, аналогичным составу проб, либо использовать измерение методом стандартных добавок.
- В процессе калибровки начинать следует со стандарта с наименьшей концентрацией, последовательно переходя к стандартам с более высокой концентрацией.

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».

Порядок выполнения прямой калибровки с использованием иономера

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

1. Залейте 50 мл наименее концентрированного стандарта, 50 мл метанол-формальдегидного раствора и 2 мл регулятора ионной силы в стакан емкостью 150 мл и тщательно перемешайте раствор.
2. Ополосните электрод дистиллированной 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. Залейте 50 мл более концентрированного стандарта, 50 мл метанол-формальдегидного раствора и 2 мл регулятора ионной силы во второй стакан емкостью 150 мл и тщательно перемешайте раствор.
4. Ополосните электрод дистиллированной 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 25 до 30 мВ.

- Залейте 50 мл пробы, 50 мл метанол-формальдегидного раствора и 2 мл регулятора ионной силы в стакан емкостью 150 мл и тщательно перемешайте раствор.
- Ополосните электрод дистиллированной водой, тщательно просушите салфеткой и поместите в стакан с пробой. Считайте значение концентрации пробы на дисплее измерителя.

Примечание: допускается использовать другие объемы растворов, сохраняя пропорцию между объемами раствора, метанол-формальдегидного раствора и регулятора ионной силы 50:50:2.

Порядок выполнения прямой калибровки с использованием измерителя потенциала

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

- Включите анализатор в режим измерения потенциала.
- Залейте 50 мл наименее концентрированного стандарта, 50 мл метанол-формальдегидного раствора и 2 мл регулятора ионной силы в стакан емкостью 150 мл и тщательно перемешайте раствор.
- Ополосните электрод дистиллированной водой, тщательно просушите салфеткой и поместите в стакан с наименее концентрированным стандартом. После установления показаний запишите результат измерения в милливольтх и соответствующее значение концентрации.
- Залейте 50 мл более концентрированного стандарта, 50 мл метанол-формальдегидного раствора и 2 мл регулятора ионной силы во второй стакан емкостью 150 мл и тщательно перемешайте раствор.
- Ополосните электрод дистиллированной водой, тщательно просушите салфеткой и поместите в стакан с более концентрированным стандартом. После установления показаний запишите результат измерения в милливольтх и соответствующее значение концентрации.
- Постройте калибровочную кривую на бумаге с полулогарифмической сеткой, откладывая измеренные значения электродных потенциалов в линейном масштабе от оси концентраций, имеющей логарифмический масштаб.
- Залейте 50 мл пробы, 50 мл метанол-формальдегидного

раствора и 2 мл регулятора ионной силы в стакан емкостью 150 мл и тщательно перемешайте раствор.

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 пробы.

Примечание: допускается использовать другие объемы растворов, сохраняя пропорцию между объемами раствора, метанол-формальдегидного раствора и регулятора ионной силы 50:50:2.

Метод прямой калибровки с малыми объемами растворов

В процессе решения своих аналитических задач используйте преимущества, которые обеспечивает особая конструкция комбинированного свинец-селективного электрода perfectION™. Благодаря запатентованной конструкции системы сравнения Click & Clear™, этот электрод позволяет работать с пробами, объем которых не превышает 5 мл, используя модифицированный метод прямого измерения. Уменьшение необходимого объема раствора позволяет сократить расход стандартных растворов свинца и регулятора ионной силы. Концентрация свинца в пробах должна быть выше 1 мг/л или 5×10^{-6} моль/л. В этом случае достаточно выполнить калибровку в двух точках, но можно использовать и большее количество точек. В описанной ниже процедуре рекомендуется использовать пробы объемом 25 мл. Допускается использовать пробы меньшего объема при условии, что в процессе измерения раствор полностью покрывает торец электрода.

Рекомендации по выполнению калибровки

- Используемые для калибровки стандарты должны охватывать весь диапазон ожидаемых концентраций в измеряемых пробах.
- Всегда добавляйте к стандартам и пробам метанол-формальдегидный раствор и регулятор ионной силы в пропорции 50:50:2.
- Для проб с высокой ионной силой (0,1 моль/л и выше) следует подготовить стандарты с фоновым составом, аналогичным составу проб, либо использовать измерение методом стандартных добавок.
- В процессе калибровки начинать следует со стандарта с наименьшей концентрацией, последовательно переходя к стандартам с более высокой концентрацией.
- Объем стандарта, используемого для калибровки, должен быть равен объему измеряемых проб.

Подготовка к проведению прямой калибровки с малыми объемами растворов

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».

Порядок выполнения прямой калибровки с малыми объемами с использованием иономера

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

1. Залейте 25 мл наименее концентрированного стандарта, 25 мл метанол-формальдегидного раствора и 1 мл регулятора ионной силы в стакан емкостью 50 мл и встряхните его, чтобы перемешать раствор.
2. Ополосните электрод дистиллированной 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. Залейте 25 мл более концентрированного стандарта, 25 мл метанол-формальдегидного раствора и 1 мл регулятора ионной силы во второй стакан емкостью 50 мл и встряхните его, чтобы перемешать раствор.
4. Ополосните электрод дистиллированной 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 25 до 30 мВ.

6. Залейте 25 мл пробы, 25 мл метанол-формальдегидного раствора и 1 мл регулятора ионной силы в чистый стакан емкостью 50 мл и встряхните его, чтобы перемешать раствор.
7. Ополосните электрод дистиллированной водой, тщательно просушите салфеткой и поместите в стакан с пробой. Считайте значение концентрации пробы на дисплее измерителя.

Примечание: допускается использовать другие объемы растворов, сохраняя пропорцию между объемами раствора, метанол-формальдегидного раствора и регулятора ионной силы 50:50:2.

Порядок выполнения прямой калибровки с малыми объемами с использованием измерителя потенциала

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

1. Включите анализатор в режим измерения потенциала.
2. Залейте 25 мл наименее концентрированного стандарта, 25 мл метанол-формальдегидного раствора и 1 мл регулятора ионной силы в стакан емкостью 50 мл и встряхните его, чтобы перемешать раствор.
3. Ополосните электрод дистиллированной 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. Залейте 25 мл более концентрированного стандарта, 25 мл метанол-формальдегидного раствора и 1 мл регулятора ионной силы во второй стакан емкостью 50 мл и встряхните его, чтобы перемешать раствор.
5. Ополосните электрод дистиллированной 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. Залейте 25 мл пробы, 25 мл метанол-формальдегидного раствора и 1 мл регулятора ионной силы в чистый стакан емкостью 50 мл и встряхните его, чтобы перемешать раствор.
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 пробы

Примечание: допускается использовать другие объемы растворов, сохраняя пропорцию между объемами раствора, метанол-формальдегидного раствора и регулятора ионной силы 50:50:2.

Метод калибровки для измерений в области низких концентраций

Этот метод предназначен для измерения в растворах с концентрацией свинца, не превышающей 1 мг/л (5×10^{-6} моль/л). Для растворов с низкой концентрацией свинца, но высокой общей ионной силой (10^{-1} моль/л и выше), 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:

- Подготовьте не менее трех калибровочных стандартов, охватывающих весь диапазон ожидаемых концентраций в измеряемых пробах.
-
- Всегда используйте разбавленный раствор регулятора ионной силы для добавления к стандартам и пробам.
- Для измерений в нижнем диапазоне концентраций свинца необходимо использовать пластиковые лабораторные принадлежности.
- 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.

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 разбавленный раствор регулятора ионной силы: с помощью пипетки введите 20 мл регулятора ионной силы в мерную колбу емкостью 100 мл и долейте деионизированную воду до отметки. Используйте разбавленный раствор регулятора ионной силы только для измерений в нижнем диапазоне концентраций.

4. Выберите стандартный раствор. Используйте стандартный раствор свинца с концентрацией 10 мг/л или стандартный раствор свинца с концентрацией 10^{-4} моль/л.
Для того чтобы приготовить стандартный раствор с концентрацией 10 мг/л: с помощью пипетки введите 10 мл стандарта 1 000 мг/л в мерную колбу емкостью 1 л. Долейте в колбу дистиллированную воду до отметки и тщательно перемешайте раствор.

Порядок калибровки и измерения в области низких концентраций

1. Залейте 50 мл дистиллированной воды, 50 мл метанол-формальдегидного раствора и 1 мл разбавленного раствора регулятора ионной силы в стакан емкостью 150 мл.
2. Ополосните электрод дистиллированной водой, тщательно просушите салфеткой и поместите в стакан. Тщательно перемешайте раствор.
3. В соответствии с данными табл. 2 по шагам введите в стакан смесь из стандартного раствора свинца с концентрацией 10 мг/л или 10^{-4} моль/л и разбавленного раствора регулятора ионной силы. 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. Залейте 50 мл пробы, 50 мл метанол-формальдегидного раствора и 1 мл разбавленного регулятора ионной силы в чистый стакан емкостью 150 мл. Ополосните электрод дистиллированной 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 свинца в пробе, соответствующую измеренному потенциалу.

Таблица 2. Калибровочная таблица для измерений в области низких концентраций

Пошаговое добавление стандарта к 100 мл дистиллированной воды и 1 мл разбавленного раствора регулятора ионной силы

Шаг	Емкость пипетки	Добавляемый объем	Концентрация (мг/л)
1	1 мл	1,0 мл	0,20
2	1 мл	1,0 мл	0,39
3	2 мл	2,0 мл	0,77
4	2 мл	2,0 мл	1,13

Шаг	Емкость пипетки	Добавляемый объем	Концентрация (моль/л)
	1 мл	0,5 мл	$1,0 \times 10^{-6}$
1	1 мл	0,5 мл	$1,0 \times 10^{-6}$
2	1 мл	0,5 мл	$2,0 \times 10^{-6}$
3	1 мл	1,0 мл	$3,9 \times 10^{-6}$
4	1 мл	1,0 мл	$5,8 \times 10^{-6}$

Метод стандартных добавок

Метод стандартных добавок удобен для измерения проб с концентрациями, соответствующими линейному участку характеристики электрода (выше 0,6 мг/л), поскольку 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 возрасть 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.
- При двукратном или многократном добавлении известного, для последнего добавления необходимо использовать раствор с концентрацией, превышающей концентрацию пробы в 10-100 раз.
- Перед измерением добавляйте по 2 мл регулятора ионной силы и 50 мл метанол-формальдегидного раствора на 50 мл пробы.
- Объем добавляемого стандарта не должен превышать 10% от объема пробы; в противном случае к стандарту необходимо предварительно добавить регулятор ионной силы в пропорции 50:1. См. табл. 3.

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 свинца в пробе. Используйте данные, приведенные в табл. 3.
4. Определите крутизну электрода в соответствии с указаниями раздела «Проверка функционирования электрода (крутизна)».
5. Ополосните электрод дистиллированной 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

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

1. Включите анализатор в режим измерения методом стандартных добавок.
2. Отмерьте 50 мл пробы, 50 мл метанол-формальдегидного раствора и 2 мл регулятора ионной силы и слейте растворы в стакан емкостью 150 мл. Ополосните электрод дистиллированной 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, 50 мл метанол-формальдегидного раствора и 2 мл регулятора ионной силы и слейте растворы в стакан емкостью 150 мл. Тщательно перемешайте раствор.
3. Ополосните электрод дистиллированной водой, тщательно просушите салфеткой и поместите в стакан с пробой. 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 ΔE путем вычитания первого результата измерения из второго.
6. По табл. 5 определите величину Q , соответствующую изменению потенциала ΔE . Для того чтобы определить исходную концентрацию пробы, умножьте величину Q на концентрацию добавленного стандартного раствора:

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

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

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

Q = значение из табл. 5

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:

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

Q = значение из табл. 5

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

S = крутизна электрода

p = объем стандарта/объем пробы и регулятора
ионной силы

r = объем пробы и регулятора ионной силы/объем
пробы

Использование таблиц Excel для вычисления результатов измерения методом стандартных добавок

В некоторых случаях удобно использовать электронные таблицы, подготовленные для вычисления результатов измерения методом стандартных добавок при произвольном отношении объемов пробы и добавляемого стандарта. Пример заполнения рабочего листа приведен в табл. 4. Числовые значения приведены в качестве примера, но формулы и их расположение необходимо скопировать без ошибок.

Таблица 4. Вычисление результатов измерения методом стандартных добавок с помощью таблиц Excel.

A	B	C
1		Введите значение
2	Объем пробы и регулятора ионной силы (мл)	102
3	Объем добавляемого стандарта (мл)	10
4	Концентрация добавляемого стандарта	10
5	Объем добавляемого стандарта	50
6	Исходное значение потенциала (мВ)	45,3
7	Конечное значение потенциала (мВ)	63,7
8	Крутизна электрода	28,2
9		
10		Расчетные значения
11	Дельта E	=C7 – C6
12	Коэффициент объема раствора	=C3/C2
13	Степенной член	=10 ^A (C11/C8)
14	Коэффициент объема пробы	=C2/C5
15	Величина Q	=C12*C14/ (((1+C12)*C13)-1)
16	Расчетное значение исходной концентрации пробы в тех же единицах, что и концентрация добавляемого стандарта.	=C15*C4

Таблица 5. Значения Q соответствующие изменению объема

раствора на 10%; значения крутизны (в заголовках столбцов)

указаны в милливольтгах на декаду

ΔE	Отношение концентраций Q			
	28,6	29,1	29,6	30,1
5,0	0,3114	0,3170	0,3225	0,3281
5,2	0,2990	0,3044	0,3098	0,3152
5,4	0,2874	0,2927	0,2979	0,3032
5,6	0,2764	0,2816	0,2867	0,2919
5,8	0,2661	0,2712	0,2762	0,2812
6,0	0,2564	0,2614	0,2663	0,2711
6,2	0,2473	0,2521	0,2569	0,2616
6,4	0,2386	0,2433	0,2480	0,2527
6,6	0,2304	0,2350	0,2396	0,2441
6,8	0,2226	0,2271	0,2316	0,2361
7,0	0,2152	0,2196	0,2240	0,2284
7,2	0,2082	0,2125	0,2168	0,2211
7,4	0,2015	0,2058	0,2099	0,2141
7,6	0,1952	0,1993	0,2034	0,2075
7,8	0,1891	0,1932	0,1972	0,2012
8,0	0,1833	0,1873	0,1912	0,1951
8,2	0,1778	0,1817	0,1855	0,1894
8,4	0,1725	0,1763	0,1801	0,1839
8,6	0,1674	0,1712	0,1749	0,1786
8,8	0,1626	0,1662	0,1699	0,1735
9,0	0,1579	0,1615	0,1651	0,1687
9,2	0,1535	0,1570	0,1605	0,1640
9,4	0,1492	0,1527	0,1561	0,1595
9,6	0,1451	0,1485	0,1519	0,1552
9,8	0,141 1	0,1445	0,1478	0,151 1
10,0	0,1373	0,1406	0,1439	0,1471
10,2	0,1337	0,1369	0,1401	0,1433
10,4	0,1302	0,1333	0,1364	0,1396
10,6	0,1268	0,1298	0,1329	0,1360
10,8	0,1235	0,1265	0,1296	0,1326
11,0	0,1203	0,1233	0,1263	0,1293
11,2	0,1173	0,1202	0,1231	0,1261
11,4	0,1143	0,1172	0,1201	0,1230
11,6	0,1115	0,1143	0,1172	0,1200
11,8	0,1087	0,1115	0,1143	0,1171
12,0	0,1061	0,1088	0,1116	0,1143
12,2	0,1035	0,1062	0,1089	0,1116
12,4	0,1010	0,1037	0,1063	0,1090
12,6	0,0986	0,1012	0,1038	0,1064
12,8	0,0963	0,0988	0,1014	0,1040
13,0	0,0940	0,0965	0,0991	0,1016
13,2	0,0918	0,0943	0,0968	0,0993
13,4	0,0897	0,0922	0,0946	0,0971
13,6	0,0876	0,0901	0,0925	0,0949
13,8	0,0856	0,0880	0,0904	0,0928
14,0	0,0837	0,0860	0,0884	0,0907
14,2	0,0818	0,0841	0,0864	0,0887
14,4	0,0800	0,0823	0,0845	0,0868
14,6	0,0782	0,0804	0,0827	0,0849
14,8	0,0765	0,0787	0,0809	0,0831

ΔE

Отношение концентраций Q

	28,6	29,1	29,6	30,1
15,0	0,0748	0,0770	0,0792	0,0813
15,5	0,0708	0,0729	0,0750	0,0771
16,0	0,0671	0,0691	0,0711	0,0732
16,5	0,0636	0,0655	0,0675	0,0695
17,0	0,0603	0,0622	0,0641	0,0660
17,5	0,0573	0,0591	0,0609	0,0627
18,0	0,0544	0,0561	0,0579	0,0597
18,5	0,0517	0,0534	0,0551	0,0568
19,0	0,0491	0,0508	0,0524	0,0541
19,5	0,0468	0,0483	0,0499	0,0515
20,0	0,0445	0,0460	0,0476	0,0491
20,5	0,0424	0,0439	0,0454	0,0469
21,0	0,0404	0,0418	0,0432	0,0447
21,5	0,0385	0,0399	0,0413	0,0427
22,0	0,0367	0,0380	0,0394	0,0407
22,5	0,0350	0,0363	0,0376	0,0389
23,0	0,0334	0,0346	0,0359	0,0372
23,5	0,0318	0,0331	0,0343	0,0355
24,0	0,0304	0,0316	0,0328	0,0340
24,5	0,0290	0,0302	0,0313	0,0325
25,0	0,0277	0,0288	0,0300	0,0311
25,5	0,0265	0,0276	0,0286	0,0297
26,0	0,0253	0,0263	0,0274	0,0285
26,5	0,0242	0,0252	0,0262	0,0273
27,0	0,0231	0,0241	0,0251	0,0261
27,5	0,0221	0,0231	0,0240	0,0250
28,0	0,0211	0,0221	0,0230	0,0239
28,5	0,0202	0,0211	0,0220	0,0229
29,0	0,0193	0,0202	0,0211	0,0220
29,5	0,0185	0,0194	0,0202	0,021 1
30,0	0,0177	0,0185	0,0194	0,0202
30,5	0,0170	0,0178	0,0186	0,0194
31,0	0,0162	0,0170	0,0178	0,0186
31,5	0,0155	0,0163	0,0171	0,0178
32,0	0,0149	0,0156	0,0163	0,0171
32,5	0,0143	0,0150	0,0157	0,0164
33,0	0,0137	0,0143	0,0150	0,0157
33,5	0,0131	0,0137	0,0144	0,0151
34,0	0,0125	0,0132	0,0138	0,0145
34,5	0,0120	0,0126	0,0133	0,0139
35,0	0,0115	0,0121	0,0127	0,0134
35,5	0,0110	0,0116	0,0122	0,0128
36,0	0,0106	0,0111	0,0117	0,0123
36,5	0,0101	0,0107	0,0112	0,0118
37,0	0,0097	0,0102	0,0108	0,0114
37,5	0,0093	0,0098	0,0104	0,0109
38,0	0,0089	0,0094	0,0099	0,0105
38,5	0,0086	0,0090	0,0095	0,0101
39,0	0,0082	0,0087	0,0092	0,0097
39,5	0,0079	0,0083	0,0088	0,0093

ΔE	Отношение концентраций Q			
	28,6	29,1	29,6	30,1
39,0	0,0082	0,0087	0,0092	0,0097
39,5	0,0079	0,0083	0,0088	0,0093
40,0	0,0075	0,0080	0,0085	0,0089
40,5	0,0072	0,0077	0,0081	0,0086
41,0	0,0069	0,0074	0,0078	0,0082
41,5	0,0067	0,0071	0,0075	0,0079
42,0	0,0064	0,0068	0,0072	0,0076
42,5	0,0061	0,0065	0,0069	0,0073
43,0	0,0059	0,0063	0,0066	0,0070
43,5	0,0056	0,0060	0,0064	0,0068
44,0	0,0054	0,0058	0,0061	0,0065
44,5	0,0052	0,0055	0,0059	0,0062
45,0	0,0050	0,0053	0,0057	0,0060
45,5	0,0048	0,0051	0,0054	0,0058
46,0	0,0046	0,0049	0,0052	0,0055
46,5	0,0044	0,0047	0,0050	0,0053
47,0	0,0042	0,0045	0,0048	0,0051
47,5	0,0041	0,0043	0,0046	0,0049
48,0	0,0039	0,0042	0,0044	0,0047
48,5	0,0037	0,0040	0,0043	0,0046
49,0	0,0036	0,0038	0,0041	0,0044
49,5	0,0034	0,0037	0,0040	0,0042
50,0	0,0033	0,0035	0,0038	0,0041
50,5	0,0032	0,0034	0,0036	0,0039
51,0	0,0030	0,0033	0,0035	0,0038
51,5	0,0029	0,0031	0,0034	0,0036
52,0	0,0028	0,0030	0,0032	0,0035
52,5	0,0027	0,0029	0,0031	0,0033
53,0	0,0026	0,0028	0,0030	0,0032
53,5	0,0025	0,0027	0,0029	0,0031
54,0	0,0024	0,0026	0,0028	0,0030
54,5	0,0023	0,0025	0,0027	0,0029
55,0	0,0022	0,0024	0,0026	0,0027
55,5	0,0021	0,0023	0,0025	0,0026
56,0	0,0020	0,0022	0,0024	0,0025
56,5	0,0019	0,0021	0,0023	0,0024
57,0	0,0019	0,0020	0,0022	0,0024
57,5	0,0018	0,0019	0,0021	0,0023
58,0	0,0017	0,0019	0,0020	0,0022
58,5	0,0017	0,0018	0,0019	0,0021
59,0	0,0016	0,0017	0,0019	0,0020
59,5	0,0015	0,0017	0,0018	0,0019
60,0	0,0015	0,0016	0,0017	0,0019

Метод титрования свинца

Свинец-селективный электрод позволяет с высокой точностью определять конечную точку при титровании свинцовосодержащих проб с использованием ЭДТА. При условии точного соблюдения методики, общая концентрация ионов свинца в пробе может быть определена с погрешностью не более $\pm 0,3\%$.

Помимо ионов свинца, ЭДТА образует комплексы и с другими катионами. Мешающего влияния ионов щелочноземельных металлов и других ионов, комплексы которых с ЭДТА стабильны только в определенных диапазонах pH, можно избежать путем приведения величины pH проб к требуемому уровню перед началом титрования. Другие помехи во многих случаях удается исключить выбором соответствующего уровня pH и добавлением маскирующих агентов в раствор пробы. Исчерпывающий перечень методов содержится в справочнике по аналитической химии Handbook of Analytical Chemistry, L. Meites, (ed.) McGraw Hill Book Co., New York, (1st edit.), с. 3-76, 3-225.

Подготовка к титрованию свинца

1. Подготовьте электрод согласно указаниям раздела «Подготовка электрода».
2. Подключите электрод к потенциометрическому входу титратора.
3. Приготовьте основной раствор ЭДТА с концентрацией 0,01 моль/л, отвесив 3,772 г $\text{Na}_4\text{-ЭДТА}$ (чда) в мерную колбу емкостью 1 л. Добавьте 50 мл метанол-формальдегидного раствора и встряхните колбу, чтобы растворить осадок. Долейте в колбу дистиллированную воду до отметки и тщательно перемешайте раствор.

Порядок титрования свинца

1. Залейте 50 мл дистиллированной воды и 50 мл метанол-формальдегидного раствора в стакан емкостью 150 мл. Поместите электрод в стакан с пробой и тщательно перемешайте раствор.
2. Выполните титрование до точки эквивалентности, используя встроенный шаблон стандартного метода титрования EQP (до точки эквивалентности) титратора Tx Excellence или G20 Com-

раст. Точка эквивалентности в процессе титрования — это точка, соответствующая максимальному наклону кривой (точка перегиба). См. рис. 3.

3. Концентрация раствора пробы до разбавления рассчитывается по следующей формуле:

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

где:

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

V_{EQ} = объем титранта в точке эквивалентности

c = номинальная концентрация титранта ЭДТА

ТИТ = титр титранта ЭДТА

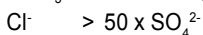
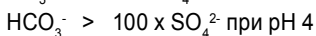
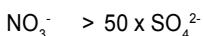
C = $1/z$, $z=1$ (химический эквивалент титранта ЭДТА)

m = объем раствора пробы

Метод титрования сульфат-ионов

Свинец-селективный электрод позволяет с высокой точностью определять конечную точку при титровании сульфат-ионов перхлоратом свинца. Этот метод проще и быстрее, чем гравиметрический или турбидиметрический методы определения сульфатов, при том, что обеспечивает такую же или более высокую точность определения в растворах с концентрацией сульфатов от 10^{-4} моль/л (10 мг/л).

Перечисленные ниже ионы в концентрациях (молярных), превышающих указанные значения, являются мешающими:



Присутствие фосфатов и кальция в пробах не допускается.

В качестве титранта используется стандартный раствор $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ в концентрации 0,1 моль/л, который может быть разбавлен в соответствии с ожидаемой концентрацией определяемого иона в пробе. Как правило, концентрация перхлората свинца должна приблизительно в десять раз превышать ожидаемую концентрацию сульфат-ионов в

пробе. Для стандартизации титранта можно использовать раствор сульфата натрия.

Перед титрованием пробы разбавляют изопропанолом в отношении 1:1.

Описанный ниже метод пригоден для измерения проб, содержащих сульфат-ион в концентрации приблизительно 10^{-3} моль/л. При меньших уровнях концентрации сульфат-иона следует использовать пропорционально разбавленный титрант.

1. Приготовьте титрирующий раствор $Pb(ClO_4)_2$ в концентрации 0,01 моль/л, отмерив 100 мл $Pb(ClO_4)_2$ в концентрации 0,1 моль/л в мерную колбу емкостью 1 л и долив дистиллированную воду до отметки.
2. Отмерьте 50 мл пробы и 50 мл изопропанола в стакан емкостью 150 мл. Добавьте 1 мл $HClO_4$ в концентрации 1 моль/л, чтобы окислить пробу. Поместите электрод в стакан с пробой и тщательно перемешайте раствор.
3. Выполните титрование до точки эквивалентности, используя встроенный шаблон стандартного метода титрования EQP (до точки эквивалентности) титратора Tx Excellence или G20 Contrast. Точка эквивалентности в процессе титрования — это точка, соответствующая максимальному наклону кривой (точка перегиба). См. рис. 3.
4. Концентрация раствора пробы до разбавления рассчитывается по следующей формуле:

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

где:

$$Q = VEQ \cdot c \cdot \text{ТИТР}$$

VEQ = объем титранта в точке эквивалентности

c = номинальная концентрация титранта ЭДТА

ТИТР = титр титранта ЭДТА

C = $1/z$, $z=1$ (химический эквивалент титранта ЭДТА)

m = объем раствора пробы

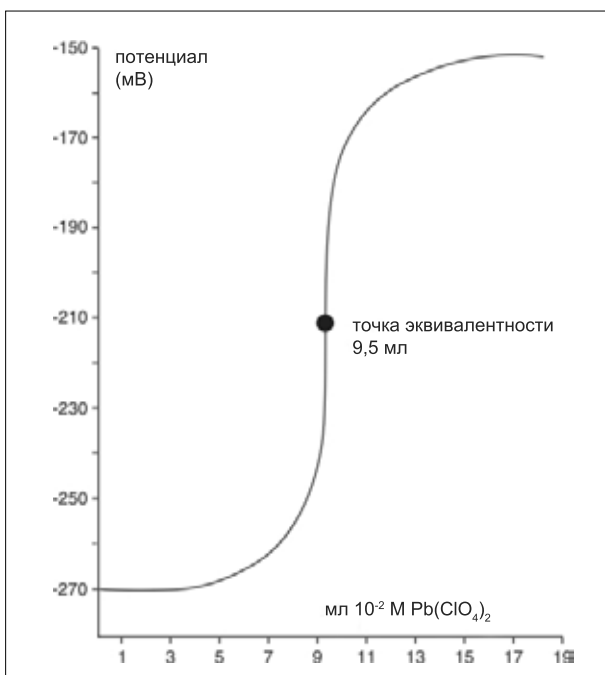


Рис. 3. Типичная кривая титрования сульфат-иона

5. Характеристики электрода

Выходной сигнал электрода

График зависимости потенциала электрода от концентрации, построенный в полулогарифмическом масштабе, имеет вид прямой линии с наклоном от 25 до 30 мВ на декаду. 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.

Пределы чувствительности

В нейтральных растворах определение ионов свинца возможно, начиная с концентраций 10^{-6} моль/л (0,2 мг/л). При измерении концентраций ниже 10^{-5} моль/л (0,6 мг/л) необходимо соблюдать особые меры предосторожности во избежание загрязнения проб или адсорбирования ионов свинца стенками контейнера.

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 $\pm 4\%$.

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°C приведет к возникновению погрешности приблизительно в 4%. 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. Теоретические значения крутизны для различных температур приведены в **табл. 6**. В случае изменения температуры необходимо выполнить процедуры калибровки измерителя и электрода.

Электрод может работать в диапазоне температур от 0 до 80°C при условии достижения теплового равновесия. Если измерения выполняются при температурах, существенно отличающихся от комнатной, калибровочные стандарты и пробы должны иметь одинаковую температуру. Измерения в растворах с температурой свыше 80°C допускается выполнять только периодически.

Таблица 6. Теоретические значения крутизны электрода при различных температурах

Температура (°C)	Крутизна (мВ)
0	27,1
10	28,1
20	29,1
25	29,6
30	30,1
40	31,1
50	32,1

Раствор для заполнения электрода сравнения Ion Electrolyte В, поставляемый в комплекте с электродом, минимизирует диффузный потенциал на жидкостном переходе и обеспечивает достижение оптимальных температурных и временных характеристик электрода.

Мешающие ионы

Электрод нечувствителен к анионам и большинству катионов. Ионы меди, ртути и серебра отравляют чувствительный элемент свинец-селективного электрода; присутствие этих ионов в растворах проб не допускается. Ионы железа и кадмия также воздействуют на поверхность диафрагмы, если они присутствуют в пробах в концентрациях, превышающих концентрацию ионов свинца. Если концентрация ионов железа или кадмия ниже концентрации ионов свинца, функционирование электрода не нарушается. Мешающее воздействие ионов железа можно устранить путем добавления гидроксида натрия для приведения рН пробы к уровню выше 4. Воздействие высоких уровней концентрации мешающих ионов может приводить к потере стабильности и увеличению времени установления сигнала электрода. В таком случае для восстановления характеристик электрода его необходимо отполировать. См. раздел «Техническое обслуживание электрода».

Комплексообразование

Ионы свинца в растворах образуют комплексы со многими распространенными химическими соединениями, такими как ацетаты, цитраты, тиосульфаты, пирофосфаты и гидроксид-ионы. Электрод не реагирует на ионы свинца, связанные с комплексообразователями: он чувствителен только к свободным ионам, остающимся в растворе. В некоторых случаях комплексы могут быть разрушены соответствующей регулировкой уровня pH раствора. См. рис. 4. Если концентрация комплексообразователя известна, для измерения общей концентрации можно использовать стандарты с таким же фоновым составом. При высоких уровнях концентрации комплексообразователей в пробах для измерения общей концентрации свинца можно использовать метод стандартных добавок.

Влияние pH

Как показано на рис. 4, электрод чувствителен к ионам свинца при различных уровнях pH раствора. Несмотря на то, что электрод можно использовать в широком диапазоне значений pH, ионы водорода создают помехи при измерениях низких уровней концентрации ионов свинца. Минимальные значения pH, при которых измерения низких уровней концентрации ионов свинца могут быть выполнены без мешающего воздействия ионов водорода, лежат на границе заштрихованной области в левой части рис. 4.

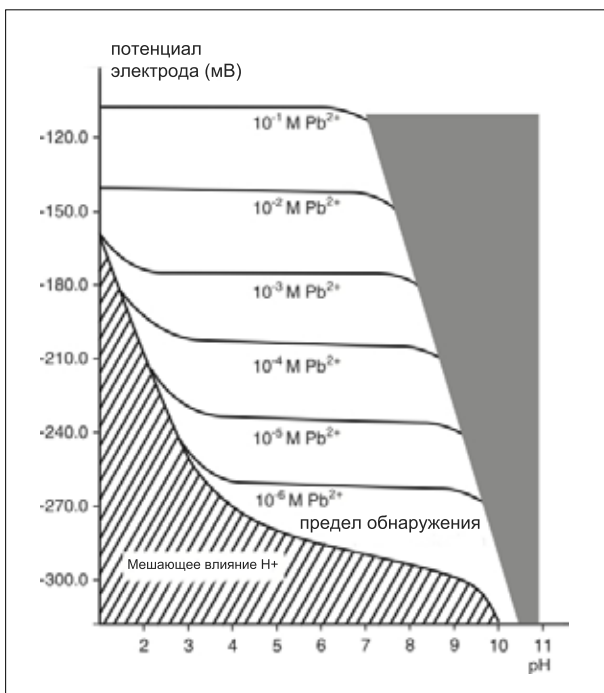


Рис. 4. График изменения электродного потенциала в зависимости от уровня pH в растворах чистого $Pb(ClO_4)_2$ при $25^\circ C$

Теория работы

Свинец-селективный электрод конструктивно состоит из чувствительного элемента, заключенного в корпус из эпоксидного пластика. Когда чувствительный элемент контактирует с раствором, содержащим ионы свинца, на нем генерируется электродный потенциал. Этот потенциал, который зависит от концентрации свободных ионов свинца в растворе, измеряется относительно

постоянного потенциала электрода сравнения с помощью цифрового измерителя рН/mV или иономера (измерителя концентрации). Измеренная величина потенциала связана с концентрацией ионов свинца в растворе зависимостью, описываемой уравнением Нернста.

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

E = измеренный электродный потенциал

E_0 = потенциал электрода сравнения (константа)

A = уровень активности иона свинца в растворе

S = крутизна электрода (приблизительно 28 мВ на декаду)

$$S = (2,3 R T)/nF$$

где R и F — постоянные, T = температура по шкале Кельвина и

n = заряд иона

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

Активность иона свинца связана с концентрацией свободных ионов свинца C_f через коэффициент активности y .

$$A = y \cdot C_f$$

Коэффициенты активности ионов представляют собой переменные величины с сильной зависимостью от общей ионной силы. Ионная сила раствора определяется всеми присутствующими в нем ионами. Она вычисляется как полусумма произведений концентрации иона каждого вида на квадрат его заряда.

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

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 свинца, ко всем пробам и стандартным растворам свинца добавляют регулятор ионной силы (ISA). В качестве регулятора ионной силы для свинцового электрода рекомендуется использовать раствор NaClO_4 в концентрации 5 моль/л. Допускается использовать и другие растворы, которые не содержат ионов, являющихся мешающими по отношению к свинец-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. Растворы для заполнения электродов сравнения perfectION™ специально разработаны с учетом требований, предъявляемых к электродам сравнения.

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, регулятор ионной силы 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. 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»**.
- 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 регулятор ионной силы либо используется несоответствующий регулятор — регулятор ионной силы необходимо добавлять ко всем стандартам и пробам. См. сведения о регуляторе ионной силы 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

Наименование	№ заказа
Комбинированный свинец-селективный электрод perfectION™ comb Pb ²⁺ с разъемом BNC:	51344730
Комбинированный свинец-селективный электрод perfectION™ comb Pb ²⁺ с разъемом Lemo:	51344830
Электролит Ion Electrolyte B:	51344751
Стандартный раствор свинца 1 000 мг/л:	51344780
Съемный конус:	00022986

8. Технические характеристики электрода

Тип диафрагмы

твердотельная

Диапазон измеряемых концентраций

от 10^{-6} моль/л до 0,1 моль/л

от 0,2 мг/л до 20 700 мг/л

Диапазон pH

от 4 до 7

Диапазон температур

от 0 до 80°C в длительном режиме

Сопротивление электрода

Менее 1 МОм

Повторяемость

± 4%

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

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

Возможны технические изменения
©04/2011 Mettler-Toledo AG
Издано в Швейцарии 1001/2.12
ME-51710848