

Руководство по ионселективным  
электродам perfectION™

perfectION™

комбинированный калий-  
селективный электрод

Успешное ионселективное  
измерение



METTLER TOLEDO

## Оглавление

<b>1. Введение</b>	<b>1</b>
<b>2. Необходимое оборудование</b>	<b>3</b>
<b>3. Подготовка к измерениям</b>	<b>4</b>
Подготовка электрода	4
Проверка функционирования электрода (крутизна)	6
Требования к пробам	7
Рекомендации по выполнению измерений	7
Хранение и техническое обслуживание электрода	9
Последовательное разбавление	11
<b>4. Аналитические методы</b>	<b>12</b>
Метод прямой калибровки	14
Метод прямой калибровки с малыми объемами растворов	18
Метод калибровки для измерений в области низких концентраций	21
Метод стандартных добавок	23
<b>5. Характеристики электрода</b>	<b>30</b>
Выходной сигнал электрода	30
Повторяемость	30
Пределы чувствительности	31
Ресурс электрода	31
Влияние температуры	32
Мешающие ионы	33
Влияние pH	34
Теория работы	34
<b>6. Устранение неисправностей</b>	<b>37</b>
Перечень контрольных операций при поиске неисправностей	39
<b>7. Информация для заказа</b>	<b>41</b>
<b>8. Технические характеристики электрода</b>	<b>43</b>

Введение

Необходимое оборудование

Подготовка к измерениям

Аналитические методы

Характеристики электрода

Устранение неисправностей

Информация для заказа

Технические характеристики электрода



## 1. Введение

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

### **Комбинированный калий-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 калий-селективный электрод perfectION™ выпускается в модификациях с разъемом BNC (номер заказа 51344721) и разъемом Lemo (номер заказа 51344821) для подключения к титраторам METTLER TOLEDO.



## 2. Необходимое оборудование

1. Ионмер METTLER TOLEDO, например, настольный измеритель SevenMulti™, или портативный измеритель SevenGo pro™, или титратор METTLER TOLEDO, например Тх (Т50, Т70, Т90) из серии Excellence или G20 из серии Compact

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

2. Комбинированный калий-селективный электрод perfectION™
3. Мешалка
4. Мерные колбы, мерные цилиндры, стаканы и пипетки.  
Для измерений в нижнем диапазоне концентраций калия потребуются пластиковые лабораторные принадлежности.
5. Дистиллированная или деионизированная вода
6. Раствор для заполнения электрода сравнения Ion Electrolyte E (номер заказа 51344754)
7. Стандартный раствор калия 1 000 мг/л (номер заказа 51344777)
8. Регулятор ионной силы (ISA) (номер заказа 51344762) используется для выравнивания фоновой ионной силы в пробах и стандартных растворах.

### 3. Подготовка к измерениям

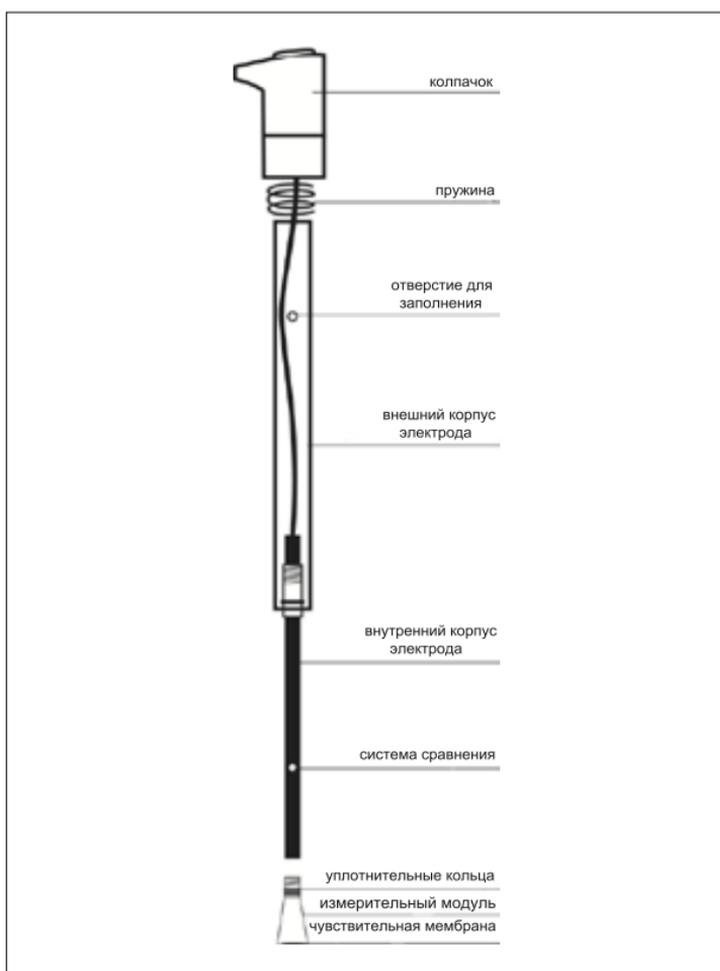
#### Подготовка электрода

*Примечание:* в процессе сборки электрода не прикасайтесь к чувствительной диафрагме и к грануле электрода сравнения.

1. Извлеките чувствительный модуль из пробирки. Сохраните пробирку. Убедитесь в том, что оба кольцевых уплотнения чувствительного модуля находятся на своих местах. Извлеките держатель электрода из коробки.
2. Отверните колпачок электрода. Сдвиньте колпачок и пружину вниз по кабелю электрода.
3. Удерживая гильзу наружного корпуса, осторожно вытолкните внутренний стержень наружу. Сдвиньте гильзу наружного корпуса вниз по кабелю электрода, чтобы полностью обнажить внутренний стержень.
4. Удерживайте внутренний стержень за среднюю часть, не касаясь гранулы электрода сравнения. Если на внутреннем стержне установлен красный защитный наконечник, отверните и сохраните его.
5. До упора заверните чувствительный модуль во внутренний стержень. Доверните модуль еще на четверть оборота. Модуль должен быть прочно закреплен в стержне. Не перетягивайте резьбовое соединение.
6. Удерживая кабель электрода, сдвиньте гильзу наружного корпуса, пружину и колпачок на внутренний стержень.
7. Удерживая гильзу наружного корпуса, не касаясь чувствительной диафрагмы, осторожно установите колпачок на внутренний стержень и заверните по часовой стрелке, одновременно подтягивая кабель электрода. Остановитесь, почувствовав сопротивление. Не следует продолжать вращать колпачок или перетягивать резьбовое соединение. Колпачок не заворачивается до упора. Если внутренний корпус проворачивается вместе с колпачком, значит, соединение перетянуто. Снимите колпачок и повторите операцию сборки.
8. Нажав большим пальцем на верхнюю часть колпачка, проверьте плавность движения электрода и убедитесь в том, что гильза наружного корпуса возвращается в исходное положение.
9. Установите колпачок с откидным носиком на бутылку с раствором для заполнения электрода сравнения Electrolyte E и поднимите носик колпачка в вертикальное положение. Введите носик в заливочное отверстие электрода и залейте небольшое количество раствора в камеру электрода сравнения.

10. Удерживая электрод за корпус, нажмите большим пальцем на колпачок электрода, чтобы слить несколько капель электролита. Отпустите колпачок электрода.
11. Если гильза не возвращается в исходное положение, добавьте еще электролита и повторите действия п. 10.
12. Залейте электролит до уровня заливочного отверстия.
13. Ополосните электрод дистиллированной водой и выдержите в стандартном растворе калия 100 мг/л или  $10^{-2}$  моль/л в течение 1-2 ч, прежде чем приступить к измерениям.

**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.



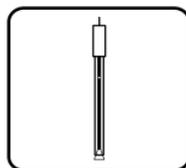
**Рис. 1.** Комбинированный калиевый электрод perfectION™

## Проверка функционирования электрода (крутизна)

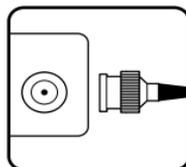
Описанную ниже процедуру можно использовать с большинством моделей измерителей для проверки функционирования электрода.

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

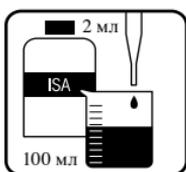
- 
1. Если электрод хранился в сухом состоянии, выполните операции, описанные в разделе **«Подготовка электрода»**.



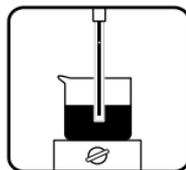
- 
2. Подключите электрод к анализатору, позволяющему измерять потенциал. Включите анализатор в режим измерения потенциала.



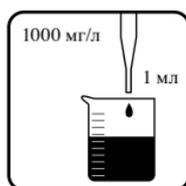
- 
3. Залейте 100 мл дистиллированной воды и 2 мл регулятора ионной силы в стакан емкостью 150 мл. Тщательно перемешайте раствор.



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



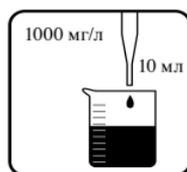
- 
5. Выберите стандартный раствор калия с концентрацией 0,1 моль/л или 1 000 мг/л. С помощью пипетки введите 1 мл стандарта в стакан и тщательно перемешайте раствор. После установления показаний запишите



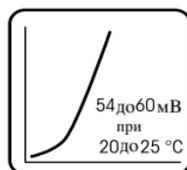
измеренную величину электродного потенциала в милливольтгах.

---

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 54 до 60 мВ. Если разность значений потенциала выходит за пределы этого диапазона, см. раздел **«Устранение неисправностей»**.



## Требования к пробам

Все пробы должны представлять собой водные растворы, не содержащие органических растворителей.

Температура пробы не должна превышать 40°C. Пробы и стандарты должны иметь одну и ту же температуру. Разность температур в 1°C для раствора калия с концентрацией 10<sup>-3</sup> моль/л приведет к возникновению погрешности приблизительно в 2,5%.

Пробы не должны содержать мешающих ионов. См. перечень в разделе «Мешающие ионы».

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

## Рекомендации по выполнению измерений

Концентрация калия 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 калия

моль/л	мг/л в пересчете на $K^+$	мг/л в пересчете на $KCl$
1,0	39 100	74 600
$10^{-1}$	3 910	7 460
$10^{-2}$	391	746
$10^{-3}$	39,1	74,6
$10^{-4}$	3,91	7,46

- 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.
- 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.
- В перерывах между измерениями калиевый электрод следует держать в стандартном растворе калия с концентрацией  $10^{-2}$  моль/л или 100 мг/л.
- Для достижения максимальной точности измерений все пробы и стандарты должны иметь одну и ту же температуру.
- 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 трех суток электрод следует держать в стандартном растворе калия с концентрацией  $10^{-2}$  моль/л или 100 мг/л. 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, отсоедините чувствительный модуль и поместите его в стеклянную пробирку.

1. Удерживая электрод за гильзу наружного корпуса, отверните колпачок электрода. Сдвиньте колпачок и пружину вниз по кабелю электрода.
2. Осторожно вытолкните внутренний стержень с чувствительным модулем из гильзы наружного корпуса.
3. Тщательно промойте внутренний стержень и модуль дистиллированной водой. Осторожно просушите чувствительный модуль салфеткой.
4. Осторожно отсоедините чувствительный модуль от внутреннего стержня, не касаясь чувствительной диафрагмы.
5. Поместите чувствительный модуль в стеклянную пробирку, в которой он должен храниться. Осторожно просушите салфеткой внутреннюю поверхность внутреннего стержня и установочные поверхности кольцевых уплотнений, соберите корпус электрода без чувствительного модуля и храните его в сухом состоянии.

### Замена чувствительного модуля

Чувствительная диафрагма электродов с пластиковой диафрагмой со временем подвергается износу, признаками которого являются снижение крутизны, дрейф, плохая повторяемость результатов и потеря чувствительности при измерении проб с низкими значениями концентрации. Для восстановления характеристик электрода следует заменить чувствительный модуль. Срок службы чувствительного

модуля в стандартных лабораторных условиях составляет приблизительно шесть месяцев и зависит от типа измеряемых проб.

Слейте из электрода электролит и промойте камеру электрода сравнения дистиллированной водой. Удерживая электрод за гильзу наружного корпуса, отверните колпачок электрода. Сдвиньте колпачок и пружину вниз по кабелю электрода. Осторожно вытолкните внутренний стержень с чувствительным модулем из гильзы наружного корпуса. Тщательно промойте внутренний стержень и модуль дистиллированной водой. Осторожно просушите чувствительный модуль салфеткой. Осторожно отсоедините изношенный чувствительный модуль от внутреннего стержня. Закажите новый калиевый чувствительный модуль (номер заказа 51344851) и установите его в соответствии с указаниями раздела «Подготовка электрода».

### **Промывка комбинированного калиевого электрода**

При наличии загрязнений или отложений в области между наружным корпусом и внутренним конусом электрода промойте это место электролитом или дистиллированной водой.

1. Удерживая электрод за корпус, нажмите большим пальцем на колпачок электрода, чтобы слить весь электролит.
2. Заполните камеру электрода сравнения дистиллированной водой, затем слейте ее. Повторите эту процедуру несколько раз до полного удаления остатков проб и отложений из электрода.
3. Залейте свежий электролит до уровня заливочного отверстия электрода.

## 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 калия 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 100 мл стандартного раствора с концентрацией калия 100 мг/л из стандартного раствора с концентрацией 3910 мг/л:

$$C_1 = 3\,910 \text{ мг/л}$$

$$V_1 = \text{неизвестный объем}$$

$$C_2 = 100 \text{ мг/л}$$

$$V_2 = 100 \text{ мл}$$

$$3\,910 \text{ мг/л} * V_1 = 1 \text{ мг/л} * 100 \text{ мл}$$

$$V_1 = (100 \text{ мг/л} * 100 \text{ мл}) / 3\,910 \text{ мг/л} = 2,56 \text{ мл}$$

## 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 калия в пробе не превышает 0,4 мг/л или  $10^{-5}$  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.

	Прямая калибровка	Прямая калибровка с малым объемом	Калибровка в области низких концентраций	Добавление известного
[K <sup>+</sup> ] < 0,4 мг/л			✓	
[K <sup>+</sup> ] > 0,4 мг/л	✓			✓
[K <sup>+</sup> ] > 1,0 мг/л		✓		
Разовые измерения				✓
Малый объем пробы		✓		✓
Большое количество проб	✓		✓	✓
Пониженный расход реагентов		✓		
Измерения в полевых условиях		✓		
Ионная сила более 0,1 М	✓			✓

## 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.

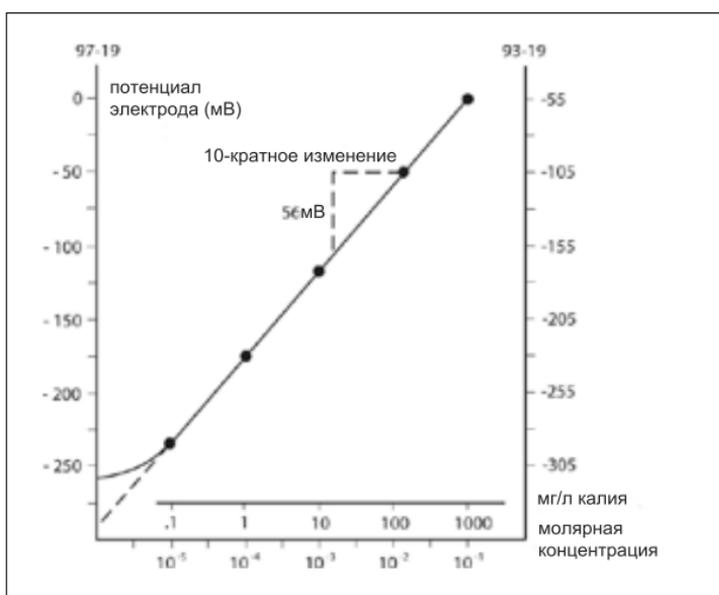


Рис. 2. Типичная кривая прямой калибровки

## Обзор метода прямой калибровки

Описанные ниже процедуры прямого измерения рекомендуется использовать в диапазонах умеренной и высокой концентрации. Концентрация калия в пробах должна быть выше 0,4 мг/л или  $10^{-5}$  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 на 100 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 100 мл наименее концентрированного стандарта в стакан емкостью 150 мл, добавьте 2 мл регулятора ионной силы и тщательно перемешайте.
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 100 мл более концентрированного стандарта во второй стакан емкостью 150 мл, добавьте 2 мл регулятора ионной силы и тщательно перемешайте.
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 54 до 60 мВ.
6. Залейте 100 мл пробы в чистый стакан емкостью 150 мл, добавьте 2 мл регулятора ионной силы и тщательно перемешайте.
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 и регулятора ионной силы 50:1.*

## Порядок выполнения прямой калибровки с использованием измерителя потенциала

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

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

**Примечание:** допускается использовать другие объемы растворов, сохраняя пропорцию между объемами раствора и регулятора ионной силы 50:1.

## Метод прямой калибровки с малыми объемами растворов

В процессе решения своих аналитических задач используйте преимущества, которые обеспечивает особая конструкция комбинированного калиевого 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 калия и регулятора ионной силы. Концентрация калия в пробах должна быть выше 1 мг/л или  $1,34 \times 10^{-5}$  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 регулятор ионной силы в пропорции 50:1.
- 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 в стакан емкостью 50 мл, добавьте 0,5 мл регулятора ионной силы и встряхните стакан, 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 во второй стакан емкостью 50 мл, добавьте 0,5 мл регулятора ионной силы и встряхните стакан, 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 54 до 60 мВ.
6. Залейте 25 мл пробы в чистый стакан емкостью 50 мл, добавьте 0,5 мл регулятора ионной силы и встряхните стакан, 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 и регулятора ионной силы 50:1.

### **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 в стакан емкостью 50 мл, добавьте 0,5 мл регулятора ионной силы и встряхните стакан, 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 милливольтгах и соответствующее значение концентрации.
4. Залейте 25 мл более концентрированного стандарта во второй стакан емкостью 50 мл, добавьте 0,5 мл регулятора ионной силы и встряхните стакан, 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 милливольтгах и соответствующее значение концентрации.
6. Постройте калибровочную кривую на бумаге с полулогарифмической сеткой, откладывая измеренные значения электродных потенциалов в линейном масштабе от оси концентраций, имеющей логарифмический масштаб.
7. Залейте 25 мл пробы в чистый стакан емкостью 50 мл, добавьте 0,5 мл регулятора ионной силы и встряхните стакан, 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 и регулятора ионной силы 50:1.

## Метод калибровки для измерений в области низких концентраций

Этот метод предназначен для измерения в растворах с концентрацией калия, не превышающей 0,4 мг/л ( $10^{-5}$  моль/л). Для растворов с низкой концентрацией калия, но высокой общей ионной силой (свыше  $10^{-1}$  моль/л), 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 калия 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 деионизованную воду до отметки. Используйте разбавленный раствор регулятора ионной силы только для измерений в нижнем диапазоне концентраций.
4. Выберите стандартный раствор. Используйте стандартный раствор калия с концентрацией 100 мг/л или  $10^{-3}$  моль/л.

## Порядок калибровки и измерения в области низких концентраций

1. Залейте 100 мл дистиллированной воды 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 стандартный раствор калия с концентрацией 100 мг/л или  $10^{-3}$  моль/л. Запишите установившиеся показания в милливольттах 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 100 мл пробы и 1 мл разбавленного раствора регулятора ионной силы и слейте растворы 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 милливольттах.
7. По калибровочной кривой для нижнего диапазона концентраций определите концентрацию, 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	Концентрация моль/л
1	1 мл	0,1 мл	0,1	$1,0 \times 10^{-6}$
2	1 мл	0,1 мл	0,2	$2,0 \times 10^{-6}$
3	1 мл	0,2 мл	0,4	$3,9 \times 10^{-6}$
4	1 мл	0,2 мл	0,6	$5,9 \times 10^{-6}$
5	1 мл	0,4 мл	1,0	$9,8 \times 10^{-6}$
6	2 мл	2,0 мл	2,9	$2,9 \times 10^{-5}$
7	2 мл	2,0 мл	4,7	$4,7 \times 10^{-5}$

## Метод стандартных добавок

Метод стандартных добавок удобен для измерения проб с концентрациями, соответствующими линейному участку характеристики электрода (выше 0,4 мг/л или  $10^{-5}$  моль/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 возрастать 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 началом анализа добавьте по 2 мл регулятора ионной силы на каждые 100 мл пробы.

## 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 калия 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 100 мл пробы и 2 мл регулятора ионной силы и слейте растворы в стакан. 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 100 мл пробы 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 милливольтках.
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 милливольтках. Рассчитайте величину  $\Delta E$  путем вычитания первого результата измерения из второго.
6. По табл. 5 определите величину  $Q$ , соответствующую изменению потенциала  $\Delta E$ . Для того чтобы определить исходную концентрацию пробы, умножьте величину  $Q$  на концентрацию добавленного стандартного раствора:

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

$C_{\text{стандарта}}$  = 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	100
6	Исходное значение потенциала (мВ)	45,3
7	Конечное значение потенциала (мВ)	63,7
8	Крутизна электрода	59,2
9		
10		Расчетные значения
11	Дельта E	=C7 - C6
12	Коэффициент объема раствора	=C3/C2
13	Степенной член	=10 <sup>^</sup> (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

$\Delta E$	Отношение концентраций $Q$			
	57,2	58,2	59,2	60,1
5,0	0,2917	0,2957	0,2996	0,3031
5,2	0,2827	0,2867	0,2906	0,2940
5,4	0,2742	0,2781	0,2820	0,2854
5,6	0,2662	0,2700	0,2738	0,2772
5,8	0,2585	0,2623	0,2660	0,2693
6,0	0,2512	0,2550	0,2586	0,2619
6,2	0,2443	0,2480	0,2516	0,2548
6,4	0,2377	0,2413	0,2449	0,2480
6,6	0,2314	0,2349	0,2384	0,2416
6,8	0,2253	0,2288	0,2323	0,2354
7,0	0,2196	0,2230	0,2264	0,2295
7,2	0,2140	0,2174	0,2208	0,2238
7,4	0,2087	0,2121	0,2154	0,2184
7,6	0,2037	0,2070	0,2102	0,2131
7,8	0,1988	0,2020	0,2052	0,2081
8,0	0,1941	0,1973	0,2005	0,2033
8,2	0,1896	0,1927	0,1959	0,1987
8,4	0,1852	0,1884	0,1914	0,1942
8,6	0,1811	0,1841	0,1872	0,1899
8,8	0,1770	0,1801	0,1831	0,1858
9,0	0,1732	0,1762	0,1791	0,1818
9,2	0,1694	0,1724	0,1753	0,1779
9,4	0,1658	0,1687	0,1716	0,1742
9,6	0,1623	0,1652	0,1680	0,1706
9,8	0,1590	0,1618	0,1646	0,1671
10,0	0,1557	0,1585	0,1613	0,1638
10,2	0,1525	0,1553	0,1580	0,1605
10,4	0,1495	0,1522	0,1549	0,1573
10,6	0,1465	0,1492	0,1519	0,1543
10,8	0,1437	0,1463	0,1490	0,1513
11,0	0,1409	0,1435	0,1461	0,1485
11,2	0,1382	0,1408	0,1434	0,1457
11,4	0,1356	0,1382	0,1407	0,1430
11,6	0,1331	0,1356	0,1381	0,1404
11,8	0,1306	0,1331	0,1356	0,1378
12,0	0,1282	0,1307	0,1331	0,1353
12,2	0,1259	0,1283	0,1308	0,1329
12,4	0,1236	0,1260	0,1284	0,1306
12,6	0,1214	0,1238	0,1262	0,1283
12,8	0,1193	0,1217	0,1240	0,1261
13,0	0,1172	0,1195	0,1219	0,1239
13,2	0,1152	0,1175	0,1198	0,1218
13,4	0,1132	0,1155	0,1178	0,1198
13,6	0,1113	0,1136	0,1158	0,1178
13,8	0,1094	0,1117	0,1139	0,1159
14,0	0,1076	0,1098	0,1120	0,1140
14,2	0,1058	0,1080	0,1102	0,1121
14,4	0,1041	0,1063	0,1084	0,1103
14,6	0,1024	0,1045	0,1067	0,1086
14,8	0,1008	0,1029	0,1050	0,1069

$\Delta E$	Отношение концентраций Q			
	57,2	58,2	59,2	60,1
15,0	0,0992	0,1012	0,1033	0,1052
15,5	0,0953	0,0973	0,0994	0,1012
16,0	0,0917	0,0936	0,0956	0,0974
16,5	0,0882	0,0902	0,0921	0,0938
17,0	0,0850	0,0869	0,0887	0,0904
17,5	0,0819	0,0837	0,0856	0,0872
18,0	0,0790	0,0808	0,0825	0,0841
18,5	0,0762	0,0779	0,0797	0,0813
19,0	0,0736	0,0753	0,0770	0,0785
19,5	0,0711	0,0727	0,0744	0,0759
20,0	0,0687	0,0703	0,0719	0,0734
20,5	0,0664	0,0680	0,0696	0,0710
21,0	0,0642	0,0658	0,0673	0,0687
21,5	0,0621	0,0637	0,0652	0,0666
22,0	0,0602	0,0617	0,0631	0,0645
22,5	0,0583	0,0597	0,0612	0,0625
23,0	0,0564	0,0579	0,0593	0,0606
23,5	0,0547	0,0561	0,0575	0,0588
24,0	0,0530	0,0544	0,0558	0,0570
24,5	0,0514	0,0528	0,0541	0,0553
25,0	0,0499	0,0512	0,0525	0,0537
25,5	0,0484	0,0497	0,0510	0,0522
26,0	0,0470	0,0483	0,0495	0,0507
26,5	0,0456	0,0469	0,0481	0,0492
27,0	0,0443	0,0455	0,0468	0,0479
27,5	0,0431	0,0443	0,0455	0,0465
28,0	0,0419	0,0430	0,0442	0,0452
28,5	0,0407	0,0418	0,0430	0,0440
29,0	0,0395	0,0407	0,0418	0,0428
29,5	0,0385	0,0396	0,0407	0,0417
30,0	0,0374	0,0385	0,0396	0,0406
30,5	0,0364	0,0375	0,0385	0,0395
31,0	0,0354	0,0365	0,0375	0,0384
31,5	0,0345	0,0355	0,0365	0,0374
32,0	0,0335	0,0345	0,0356	0,0365
32,5	0,0327	0,0336	0,0346	0,0355
33,0	0,0318	0,0328	0,0337	0,0346
33,5	0,0310	0,0319	0,0329	0,0337
34,0	0,0302	0,0311	0,0320	0,0329
34,5	0,0294	0,0303	0,0312	0,0321
35,0	0,0286	0,0295	0,0305	0,0313
35,5	0,0279	0,0288	0,0297	0,0305
36,0	0,0272	0,0281	0,0290	0,0298
36,5	0,0265	0,0274	0,0282	0,0290
37,0	0,0258	0,0267	0,0275	0,0283
37,5	0,0252	0,0260	0,0269	0,0276
38,0	0,0246	0,0254	0,0262	0,0270
38,5	0,0240	0,0248	0,0256	0,0263
39,0	0,0234	0,0242	0,0250	0,0257
39,5	0,0228	0,0236	0,0244	0,0251

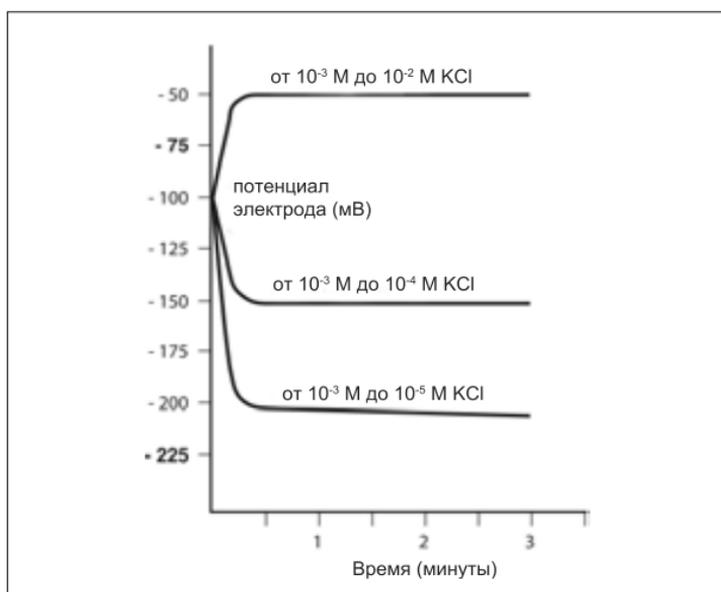
$\Delta E$	Отношение концентраций Q			
	57,2	58,2	59,2	60,1
40,0	0,0223	0,0230	0,0238	0,0245
40,5	0,0217	0,0225	0,0232	0,0239
41,0	0,0212	0,0219	0,0227	0,0234
41,5	0,0207	0,0214	0,0221	0,0228
42,0	0,0202	0,0209	0,0216	0,0223
42,5	0,0197	0,0204	0,0211	0,0218
43,0	0,0192	0,0199	0,0206	0,0213
43,5	0,0188	0,0195	0,0202	0,0208
44,0	0,0183	0,0190	0,0197	0,0203
44,5	0,0179	0,0186	0,0192	0,0198
45,0	0,0175	0,0181	0,0188	0,0194
45,5	0,0171	0,0177	0,0184	0,0190
46,0	0,0167	0,0173	0,0179	0,0185
46,5	0,0163	0,0169	0,0175	0,0181
47,0	0,0159	0,0165	0,0171	0,0177
47,5	0,0156	0,0162	0,0168	0,0173
48,0	0,0152	0,0158	0,0164	0,0169
48,5	0,0148	0,0154	0,0160	0,0166
49,0	0,0145	0,0151	0,0157	0,0162
49,5	0,0142	0,0147	0,0153	0,0158
50,0	0,0139	0,0144	0,0150	0,0155
50,5	0,0135	0,0141	0,0146	0,0151
51,0	0,0132	0,0138	0,0143	0,0148
51,5	0,0129	0,0135	0,0140	0,0145
52,0	0,0126	0,0132	0,0137	0,0142
52,5	0,0124	0,0129	0,0134	0,0139
53,0	0,0121	0,0126	0,0131	0,0136
53,5	0,0118	0,0123	0,0128	0,0133
54,0	0,0116	0,0120	0,0125	0,0130
54,5	0,0113	0,0118	0,0123	0,0127
55,0	0,0110	0,0115	0,0120	0,0125
55,5	0,0108	0,0113	0,0118	0,0122
56,0	0,0106	0,0110	0,0115	0,0119
56,5	0,0103	0,0108	0,0113	0,0117
57,0	0,0101	0,0106	0,0110	0,0114
57,5	0,0099	0,0103	0,0108	0,0112
58,0	0,0097	0,0101	0,0105	0,0110
58,5	0,0095	0,0099	0,0103	0,0107
59,0	0,0093	0,0097	0,0101	0,0105
59,5	0,0091	0,0095	0,0099	0,0103
60,0	0,0089	0,0093	0,0097	0,0101
57,5	0,0099	0,0103	0,0108	0,0112
58,0	0,0097	0,0101	0,0105	0,0110
58,5	0,0095	0,0099	0,0103	0,0107
59,0	0,0093	0,0097	0,0101	0,0105
59,5	0,0091	0,0095	0,0099	0,0103
60,0	0,0089	0,0093	0,0097	0,0101

## 5. Характеристики электрода

### Выходной сигнал электрода

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

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.



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

### 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 чистых растворах хлористого калия верхний предел чувствительности составляет 1 моль/л. По возможности следует разбавлять пробы, чтобы измерения производились на линейном участке характеристики электрода. При измерении неразбавленных проб следует учитывать возможное изменение потенциала жидкостного перехода системы сравнения и эффект выделения солей. При высоких концентрациях солей они могут выделяться в диафрагме электрода, что приводит к отклонению от теоретических характеристик. При измерении проб с концентрацией от  $10^{-1}$  до 1 моль/л следует производить калибровку электрода в 4-5 промежуточных точках, либо соответствующим образом разбавлять пробы.

Нижний предел чувствительности определяется незначительной растворимостью ионообменника в воде, что приводит к отклонению от теоретической характеристики электрода. На рис. 3 показана теоретическая характеристика при низких концентрациях хлористого калия в сравнении с реальной характеристикой. При измерении проб с концентрацией калия менее 0,4 мг/л или  $10^{-5}$  моль/л рекомендуется использовать специальную процедуру измерения для нижнего диапазона концентраций.

## Ресурс электрода

Срок службы чувствительного модуля в стандартных лабораторных условиях составляет приблизительно шесть месяцев и зависит от типа измеряемых проб. Указания по замене чувствительного модуля см. в разделе «Техническое обслуживание электрода». Со временем уменьшается крутизна электрода и появляется дрейф показаний, что указывает на необходимость замены чувствительного модуля. Перед заменой прочитайте раздел «Устранение неисправностей» и убедитесь в том, что неполадки действительно связаны с чувствительным модулем.

## 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 приблизительно в 2,5%. 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  $40^\circ\text{C}$  при условии достижения теплового равновесия. Если измерения выполняются при температурах, существенно отличающихся от комнатной, калибровочные стандарты и пробы должны иметь одинаковую температуру.

*Таблица 6. Теоретические значения крутизны электрода при различных температурах*

Температура ( $^\circ\text{C}$ )	Крутизна (мВ)
0	54,20
10	56,18
20	58,16
25	59,16
30	60,15
40	62,13

Раствор для заполнения электрода сравнения Ion Electrolyte E, поставляемый в комплекте с электродом, минимизирует диффузный потенциал на жидкостном переходе и обеспечивает достижение оптимальных температурных и временных характеристик электрода. Раствор для заполнения электрода сравнения Ion Electrolyte E образует изопотенциальную точку при концентрации калия 1,54 моль/л. Изопотенциальная точка соответствует концентрации, при которой потенциал электрода не изменяется с температурой. Поскольку изопотенциальная точка данного электрода известна, комбинированный калий-

селективный электрод можно использовать с измерителями, поддерживающими автоматическую температурную коррекцию для ионоселективных измерений. Если в измерителе задать изопотенциальную точку и поместить датчик температуры в раствор пробы, каждый раз при изменении температуры измеритель будет автоматически корректировать наклон калибровочной кривой, в результате чего повысится точность результатов измерений.

## Мешающие ионы

Катионы в достаточно высоких концентрациях являются мешающими ионами, приводящими к ошибкам в измерениях. В табл. 7 указаны уровни концентраций распространенных катионов, которые будут приводить к возникновению погрешности величиной 10% при различных концентрациях калия.

Воздействие высоких уровней концентрации мешающих ионов может приводить к увеличению дрейфа и времени установления сигнала электрода. В таком случае для восстановления характеристик электрода его необходимо выдержать в течение часа в дистиллированной воде, а затем на несколько часов поместить в стандартный раствор калия 100 мг/л или  $10^{-2}$  моль/л. Если эти меры не принесли результата, см. раздел «Техническое обслуживание электрода».

Если уровень концентрации мешающих ионов в пробах остается постоянным, в некоторых случаях удается получить точные результаты измерения калия при концентрациях мешающих ионов, превышающих указанные в табл. 7. Например, можно измерить концентрацию калия в морской воде, используя для калибровки синтетическую океанскую воду.

**Таблица 7. Мешающие ионы калиевого электрода**

Концентрация мешающего иона (моль/л)	10 <sup>-4</sup> моль/л K <sup>+</sup>	10 <sup>-3</sup> моль/л K <sup>+</sup>	10 <sup>-2</sup> моль/л K <sup>+</sup>
Cs <sup>+</sup>	3 x 10 <sup>-5</sup>	3 x 10 <sup>-4</sup>	3 x 10 <sup>-3</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	6 x 10 <sup>-4</sup>	6 x 10 <sup>-3</sup>	6 x 10 <sup>-2</sup>
Tl <sup>+</sup>	6 x 10 <sup>-4</sup>	6 x 10 <sup>-3</sup>	6 x 10 <sup>-2</sup>
H <sup>+</sup>	1 x 10 <sup>-3</sup>	1 x 10 <sup>-2</sup>	0,1
Ag <sup>+</sup>	0,1	1,0	10
Tris <sup>+</sup> *	0,1	1,0	10
Li <sup>+</sup>	0,2	2,0	20
Na <sup>+</sup>	0,2	2,0	20

\* Tris — это катион трис (гидрокси метиламинометан).

Концентрация мешающего иона (мг/л)	1 мг/л K <sup>+</sup>	10 мг/л K <sup>+</sup>	100 мг/л K <sup>+</sup>
Cs <sup>+</sup>	1,0	10	100
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2,7	27	270
Tl <sup>+</sup>	31,4	314	3 140
H <sup>+</sup>	3,6 pH	2,6 pH	1,6 pH
Ag <sup>+</sup>	2 765	27 650	276 500
Tris <sup>+</sup> **	3 105	31 050	310 500
Li <sup>+</sup>	356	3 560	35 600
Na <sup>+</sup>	1 179	11 790	117 900

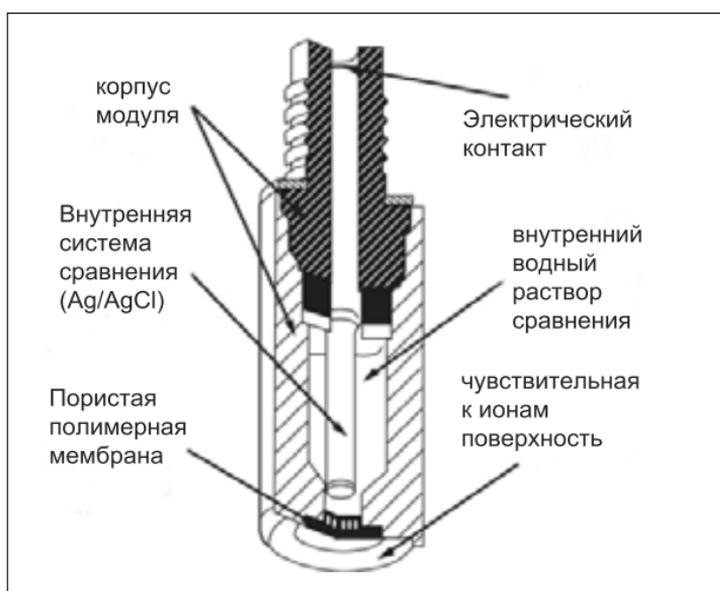
\* Tris — это катион трис (гидрокси метиламинометан).

## Влияние pH

Несмотря на то, что электрод можно использовать в широком диапазоне значений pH, ион водорода создает помехи при измерениях низких уровней концентрации иона калия. См. табл. 7 для определения минимального значения pH, при котором измерения низких уровней концентрации калия могут быть выполнены с погрешностью, не превышающей 10%.

## Теория работы

Калий-селективный электрод конструктивно состоит из предварительно испытанного сменного чувствительного модуля, присоединяемого к корпусу из эпоксидного пластика. В чувствительном модуле находится жидкий внутренний электролит, контактирующий с гелевой органотфильной диафрагмой, содержащей калий-селективный ионообменник.



**Рис. 4.** Пример конструкции ион-чувствительного модуля

Когда модуль контактирует с раствором, содержащим ионы калия, на нем генерируется электродный потенциал. Этот потенциал, который зависит от концентрации свободных ионов калия в растворе, измеряется относительно постоянного потенциала электрода сравнения с помощью цифрового измерителя pH/mV или иономера (измерителя концентрации). Измеренная величина потенциала связана с концентрацией калий-иона 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 ионов калия в растворе

$S$  = крутизна электрода (приблизительно 57 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 калия в растворе.

Активность калий-иона связана с концентрацией свободных ионов калия  $C_f$  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 калия, ко всем пробам и стандартным растворам калия добавляют регулятор ионной силы (ISA). Для калия в качестве регулятора ионной силы рекомендуется использовать NaCl. Допускается использовать и другие растворы, которые не содержат ионов, являющихся мешающими по отношению к калий-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 perfe-tION™ 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

<b>Наименование</b>	<b>№ заказа</b>
Комбинированный калий-селективный электрод perfectION™ comb K <sup>+</sup> с разъемом BNC:	<b>51344721</b>
Комбинированный калий-селективный электрод perfectION™ comb K <sup>+</sup> с разъемом Lemo:	<b>51344821</b>
Чувствительный модуль калиевого электрода perfectION™:	<b>51344851</b>
Электролит Ion Electrolyte E:	<b>51344754</b>
Стандартный раствор калия 1 000 мг/л:	<b>51344777</b>
Регулятор ионной силы:	<b>51344762</b>
Съемный конус:	<b>00022986</b>



## 8. Технические характеристики электрода

### Тип диафрагмы

Полимерная

### Диапазон измеряемых концентраций

от  $1 \times 10^{-6}$  до 1 моль/л  
от 0,04 мг/л до 39 000 мг/л

### Диапазон pH

от 2,5 до 11

На результаты измерений в области низких концентраций могут влиять мешающие водородные и гидроксидные ионы.

### Диапазон температур

от 0 до 40°C

### Сопротивление электрода

Менее 50 МОм

### Повторяемость

± 2%

### Минимальный объем пробы

5 мл в стакане емкостью 50 мл

### Размеры

Диаметр корпуса: 13 мм  
Длина корпуса: 110 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-51710850