

Руководство по ионселективным  
электродам perfectION™

**perfectION™**  
комбинированный кальций-  
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
Метод титрования кальция	30
<b>5. Характеристики электрода</b>	<b>32</b>
Выходной сигнал электрода	32
Повторяемость	33
Пределы чувствительности	33
Ресурс электрода	33
Влияние температуры	34
Комплексообразование и выпадение осадка	35
Мешающие ионы	36
Влияние pH	37
Теория работы	37
<b>6. Устранение неисправностей</b>	<b>40</b>
Перечень контрольных операций при поиске неисправностей	42
<b>7. Информация для заказа</b>	<b>43</b>
<b>8. Технические характеристики электрода</b>	<b>45</b>



## 1. Введение

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

### **Комбинированный кальциевый 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 кальциевый электрод perfectION™ выпускается в модификациях с разъемом BNC (номер заказа 51344703) и разъемом Lemo (номер заказа 51344803) для подключения к титраторам METTLER TOLEDO.



## 2. Необходимое оборудование

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

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

2. Комбинированный кальций-селективный электрод perfectION™
3. Мешалка
4. Мерные колбы, мерные цилиндры, стаканы и пипетки. Для измерений в нижнем диапазоне концентраций потребуется пластиковые лабораторные принадлежности.
5. Дистиллированная или деионизированная вода
6. Раствор для заполнения электрода сравнения Ion Electrolyte A (номер заказа 51344750)
7. Стандартный раствор кальция 1 000 мг/л (номер заказа 51344771)
8. Регулятор ионной силы (ISA) (номер заказа 51344761) используется для выравнивания фоновой ионной силы в пробах и стандартных растворах.

### 3. Подготовка к измерениям

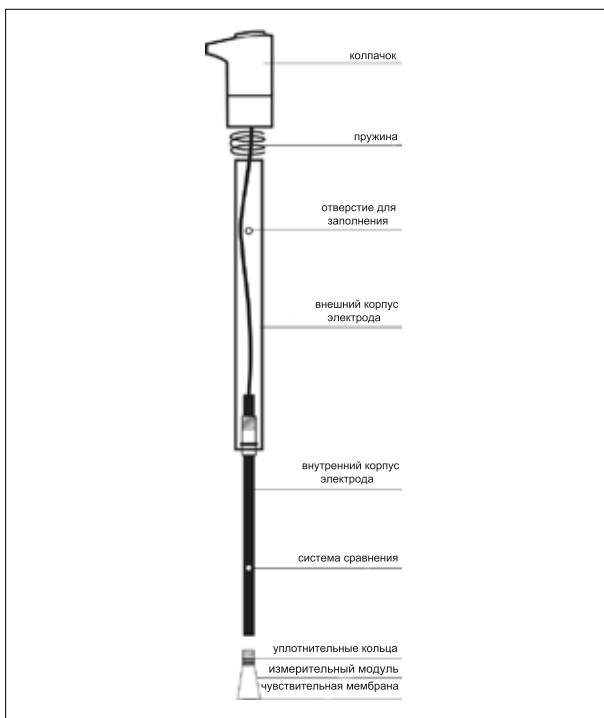
#### Подготовка электрода

*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 перетянuto. 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 A 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 кальция 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.



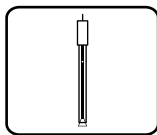
**Рис. 1.** Комбинированный кальциевый электрод perfectION™ .



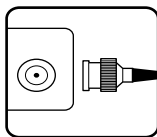
## Проверка функционирования электрода (крутизна)

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

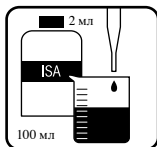
- 
1. Если электрод хранился в сухом состоянии, выполните операции, описанные в разделе «Подготовка электрода».



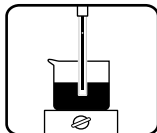
- 
2. Подключите электрод к анализатору, позволяющему измерять потенциал. Включите анализатор в режим измерения потенциала.



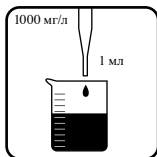
- 
3. Залейте 100 мл дистиллированной воды и 2 мл регулятора ионной силы в стакан емкостью 150 мл. Тщательно перемешайте раствор.



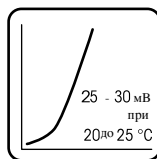
- 
4. Ополосните электрод дистиллированной водой и погрузите его в раствор, приготовленный на шаге 3



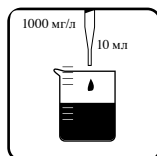
- 
5. Выберите стандартный раствор кальция с концентрацией 0,1 моль/л или 1 000 мг/л. С помощью пипетки введите 1 мл стандарта в стакан и тщательно перемешайте раствор. После установления показаний запишите измеренную величину электродного потенциала в милливольтках.



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



7. 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

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 кальция с концентрацией  $10^{-3}$  моль/л приведет к возникновению погрешности приблизительно в 1,2%.

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 кальция

моль/л	мг/л в пересчете на $\text{Ca}^{2+}$	мг/л в пересчете на $\text{CaCO}_3$
1,0	40 080	100 089
$10^{-1}$	4 008	10 008,9
$10^{-2}$	400,8	1 000,89
$10^{-3}$	40,1	100,089
$10^{-4}$	4,0	10,0089

- 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 кальциевый электрод следует держать в стандартном растворе кальция 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 кальция 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 кальция. 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 кальциевый чувствительный модуль (номер заказа 51344850) и установите его в соответствии с указаниями раздела «Подготовка электрода».

### **Промывка комбинированного кальциевого 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 кальция 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 кальция 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 кальция 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 кальция 100 мг/л из стандартного раствора с концентрацией 4008 мг/л:

$$C_1 = 4\,008 \text{ мг/л}$$

$$V_1 = \text{неизвестный объем}$$

$$C_2 = 100 \text{ мг/л}$$

$$V_2 = 100 \text{ мг/л}$$

$$4\,008 \text{ мг/л} * V_1 = 100 \text{ мг/л} * 100 \text{ мл}$$

$$V_1 = (100 \text{ мг/л} * 100 \text{ мл}) / 4\,008 \text{ мг/л} = 2,5 \text{ мл}$$





## 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 кальция 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.

- 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
[Ca <sup>2+</sup> ] < 0,4 мг/л			✓		
[Ca <sup>2+</sup> ] > 0,4 мг/л	✓			✓	✓
[Ca <sup>2+</sup> ] > 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 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.

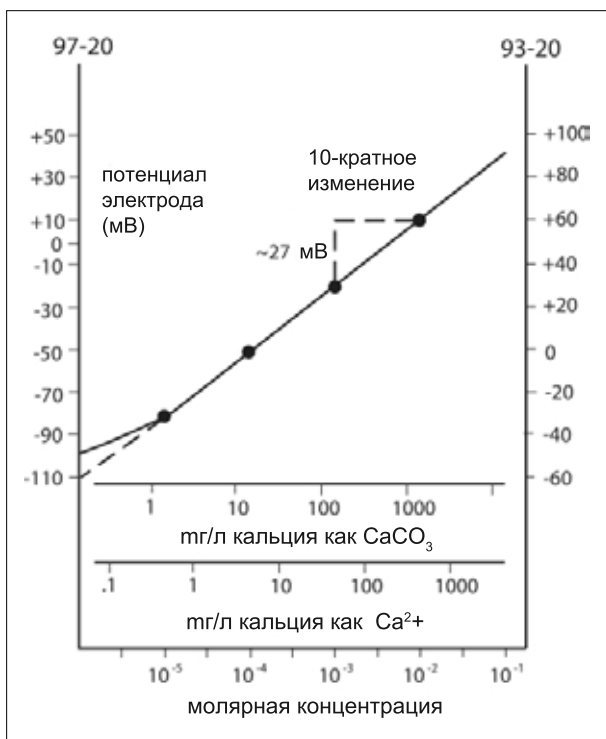


Рис. 2. Типичная кривая прямой калибровки

Обзор метода прямой калибровки

Описанные ниже процедуры прямого измерения рекомендуется использовать в диапазонах умеренной и высокой концентрации. Концентрация кальция 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 считать 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 25 до 30 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 милливольтх 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 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 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 с пробой. После установления показаний запишите измеренную величину потенциала в милливольтх.
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 кальциевого 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 кальция и регулятора ионной силы. Концентрация кальция в пробах должна быть выше 1 мг/л или  $10^{-4}$  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 25 до 30 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 милливольтх 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 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 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 с пробой. После установления показаний запишите измеренную величину потенциала в милливольтх.
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 кальция, не превышающей 0,4 мг/л ( $10^{-5}$  моль/л). Для растворов с низкой концентрацией кальция, но высокой общей ионной силой (0,1 моль/л и выше), следует использовать этот же метод, приготовив калибровочные растворы с базовым 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 кальция 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: помощью пипетки введите 25 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 стандарт с концентрацией 10 мг/л  $\text{CaCO}_3$  либо стандарт  $10^{-4}$  моль/л  $\text{CaCl}_2$ .

## 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 кальция с концентрацией 10 мг/л или  $10^{-4}$  моль/л. Запишите установившиеся показания в милливольтках после введения каждой дозы стандарта.
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 милливольтках.
7. По калибровочной кривой для нижнего диапазона концентраций определите концентрацию кальция 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	Концентрация моль/л
1	1 мл	0,1 мл	0,01	$1,0 \times 10^{-7}$
2	1 мл	0,1 мл	0,02	$2,0 \times 10^{-7}$
3	1 мл	0,2 мл	0,04	$3,9 \times 10^{-7}$
4	1 мл	0,2 мл	0,06	$6,0 \times 10^{-7}$
5	1 мл	0,4 мл	0,10	$9,8 \times 10^{-7}$
6	2 мл	2,0 мл	0,29	$2,9 \times 10^{-6}$
7	2 мл	2,0 мл	0,47	$4,7 \times 10^{-6}$

## 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 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 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 кальция 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	28,2
9		
10		Расчетные значения
11	Дельта E	=C7 - C6
12	Коэффициент объема раствора	=C3/C2
13	Степенной член	=10 <sup>A</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 $Q$			
	28,6	29,1	29,6	30,1
2,5	0,2917	0,2957	0,2996	0,3035
2,6	0,2827	0,2867	0,2906	0,2944
2,7	0,2742	0,2781	0,2820	0,2858
2,8	0,2662	0,2700	0,2738	0,2775
2,9	0,2585	0,2623	0,2660	0,2697
3,0	0,2512	0,2550	0,2586	0,2623
3,1	0,2443	0,2480	0,2516	0,2552
3,2	0,2377	0,2413	0,2449	0,2484
3,3	0,2314	0,2349	0,2384	0,2419
3,4	0,2253	0,2288	0,2323	0,2357
3,5	0,2196	0,2230	0,2264	0,2298
3,6	0,2140	0,2174	0,2208	0,2241
3,7	0,2087	0,2121	0,2154	0,2187
3,8	0,2037	0,2070	0,2102	0,2135
3,9	0,1988	0,2020	0,2052	0,2084
4,0	0,1941	0,1973	0,2005	0,2036
4,1	0,1896	0,1927	0,1959	0,1990
4,2	0,1852	0,1884	0,1914	0,1945
4,3	0,1811	0,1841	0,1872	0,1902
4,4	0,1770	0,1801	0,1831	0,1861
4,5	0,1732	0,1762	0,1791	0,1821
4,6	0,1694	0,1724	0,1753	0,1782
4,7	0,1658	0,1687	0,1716	0,1745
4,8	0,1623	0,1652	0,1680	0,1709
4,9	0,1590	0,1618	0,1646	0,1674
5,0	0,1557	0,1585	0,1613	0,1640
5,1	0,1525	0,1553	0,1580	0,1608
5,2	0,1495	0,1522	0,1549	0,1576
5,3	0,1465	0,1492	0,1519	0,1546
5,4	0,1437	0,1463	0,1490	0,1516
5,5	0,1409	0,1435	0,1461	0,1487
5,6	0,1382	0,1408	0,1434	0,1459
5,7	0,1356	0,1382	0,1407	0,1432
5,8	0,1331	0,1356	0,1381	0,1406
5,9	0,1306	0,1331	0,1356	0,1381
6,0	0,1282	0,1307	0,1331	0,1356
6,1	0,1259	0,1283	0,1308	0,1332
6,2	0,1236	0,1260	0,1284	0,1308
6,3	0,1214	0,1238	0,1262	0,1285
6,4	0,1193	0,1217	0,1240	0,1263
6,5	0,1172	0,1195	0,1219	0,1242
6,6	0,1152	0,1175	0,1198	0,1221
6,7	0,1132	0,1155	0,1178	0,1200
6,8	0,1113	0,1136	0,1158	0,1180
6,9	0,1094	0,1117	0,1139	0,1161
7,0	0,1076	0,1098	0,1120	0,1142
7,1	0,1058	0,1080	0,1102	0,1123
7,2	0,1041	0,1063	0,1084	0,1105
7,3	0,1024	0,1045	0,1067	0,1088
7,4	0,1008	0,1029	0,1050	0,1071

$\Delta E$	Отношение концентраций Q			
	28,6	29,1	29,6	30,1
7,5	0,0992	0,1012	0,1033	0,1054
7,8	0,0946	0,0988	0,0988	0,1008
8,0	0,0917	0,0938	0,0958	0,0978
8,3	0,0876	0,0895	0,0914	0,0933
8,5	0,0850	0,0889	0,0887	0,0908
8,8	0,0813	0,0831	0,0849	0,0888
9,0	0,0790	0,0808	0,0825	0,0843
9,3	0,0757	0,0774	0,0791	0,0809
9,5	0,0736	0,0753	0,0770	0,0787
9,8	0,0706	0,0722	0,0739	0,0755
10,0	0,0687	0,0703	0,0719	0,0735
10,3	0,0660	0,0675	0,0691	0,0707
10,5	0,0642	0,0658	0,0673	0,0689
10,8	0,0617	0,0633	0,0648	0,0663
11,0	0,0602	0,0617	0,0631	0,0646
11,3	0,0579	0,0593	0,0608	0,0623
11,5	0,0564	0,0579	0,0593	0,0607
11,8	0,0544	0,0558	0,0572	0,0585
12,0	0,0530	0,0544	0,0558	0,0572
12,3	0,0511	0,0525	0,0538	0,0551
12,5	0,0499	0,0512	0,0525	0,0539
12,8	0,0481	0,0494	0,0507	0,0520
13,0	0,0470	0,0483	0,0495	0,0508
13,3	0,0454	0,0466	0,0478	0,0491
13,5	0,0443	0,0455	0,0468	0,0480
13,8	0,0428	0,0440	0,0452	0,0464
14,0	0,0419	0,0430	0,0442	0,0454
14,3	0,0404	0,0416	0,0427	0,0439
14,5	0,0395	0,0407	0,0418	0,0429
14,8	0,0382	0,0393	0,0404	0,0416
15,0	0,0374	0,0385	0,0396	0,0407
15,5	0,0354	0,0365	0,0375	0,0386
16,0	0,0335	0,0345	0,0356	0,0366
16,5	0,0318	0,0328	0,0337	0,0347
17,0	0,0302	0,0311	0,0320	0,0330
17,5	0,0286	0,0295	0,0305	0,0314
18,0	0,0272	0,0281	0,0290	0,0298
18,5	0,0258	0,0267	0,0275	0,0284
19,0	0,0246	0,0254	0,0262	0,0270
19,5	0,0234	0,0242	0,0250	0,0258
20,0	0,0223	0,0230	0,0238	0,0246
20,5	0,0212	0,0219	0,0227	0,0234
21,0	0,0202	0,0209	0,0216	0,0224
21,5	0,0192	0,0199	0,0206	0,0213
22,0	0,0183	0,0190	0,0197	0,0204
22,5	0,0175	0,0181	0,0188	0,0195
23,0	0,0167	0,0173	0,0179	0,0186
23,5	0,0159	0,0165	0,0171	0,0178
24,0	0,0152	0,0158	0,0164	0,0170
24,5	0,0145	0,0151	0,0157	0,0162

$\Delta E$	Отношение концентраций Q			
	28,6	29,1	29,6	30,1
25,0	0,0139	0,0144	0,0150	0,0155
25,5	0,0132	0,0138	0,0143	0,0149
26,0	0,0126	0,0132	0,0137	0,0142
26,5	0,0121	0,0126	0,0131	0,0136
27,0	0,0116	0,0120	0,0125	0,0131
27,5	0,0110	0,0115	0,0120	0,0125
28,0	0,0106	0,0110	0,0115	0,0120
28,5	0,0101	0,0106	0,0110	0,0115
29,0	0,0097	0,0101	0,0105	0,0110
29,5	0,0093	0,0097	0,0101	0,0105
30,5	0,0085	0,0089	0,0093	0,0097
31,5	0,0078	0,0081	0,0085	0,0089
32,0	0,0074	0,0078	0,0082	0,0085
32,5	0,0071	0,0075	0,0078	0,0082
33,0	0,0068	0,0072	0,0075	0,0079
33,5	0,0065	0,0069	0,0072	0,0076
34,0	0,0063	0,0066	0,0069	0,0072
34,5	0,0060	0,0063	0,0066	0,0070
35,0	0,0058	0,0061	0,0064	0,0067
35,5	0,0055	0,0058	0,0061	0,0064
36,0	0,0053	0,0056	0,0059	0,0062
36,5	0,0051	0,0053	0,0056	0,0059
37,0	0,0049	0,0051	0,0054	0,0057
37,5	0,0047	0,0049	0,0052	0,0055
38,0	0,0045	0,0047	0,0050	0,0052
38,5	0,0043	0,0045	0,0048	0,0050
39,0	0,0041	0,0043	0,0046	0,0048
39,5	0,0039	0,0042	0,0044	0,0046
40,0	0,0038	0,0040	0,0042	0,0045
40,5	0,0036	0,0038	0,0041	0,0043
41,0	0,0035	0,0037	0,0039	0,0041
41,5	0,0033	0,0035	0,0037	0,0040
42,0	0,0032	0,0034	0,0036	0,0038
42,5	0,0031	0,0033	0,0035	0,0037
43,0	0,0029	0,0031	0,0033	0,0035
43,5	0,0028	0,0030	0,0032	0,0034
44,0	0,0027	0,0029	0,0031	0,0032
44,5	0,0026	0,0028	0,0029	0,0031
45,0	0,0025	0,0027	0,0028	0,0030
45,5	0,0024	0,0026	0,0027	0,0029
46,0	0,0023	0,0024	0,0026	0,0028
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



## Метод титрования кальция

Кальций-селективный электрод позволяет с высокой точностью определять конечную точку при титровании кальцийсодержащих проб с использованием ЭДТА. При условии точного соблюдения методики общая концентрация ионов кальция в пробе может быть определена с погрешностью не более  $\pm 0,1\%$ .

Помимо ионов кальция, ЭДТА образует комплексы и с другими катионами. Мешающего влияния других ионов, комплексы которых с ЭДТА стабильны только при определенных значениях pH, можно избежать, выполняя титрование иона кальция при уровнях pH приблизительно 10, но не выше 11 (регулируется добавлением аммиачного раствора). Другие помехи во многих случаях удастся 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.), стр. 3-76, 3-225.

### Подготовка к титрованию кальция

1. Подготовьте электрод согласно указаниям раздела «Подготовка электрода».
2. Подключите электрод к потенциометрическому входу титратора.
3. Приготовьте основной раствор ЭДТА с концентрацией 1 моль/л, отвесив 38,0 г  $\text{Na}_4\text{-ЭДТА}$  (чда) в мерную колбу емкостью 100 мл. Растворите в 75 мл дистиллированной воды, затем долейте дистиллированную воду до отметки.
4. Приготовьте титрующий раствор ЭДТА с концентрацией, превышающей концентрацию проб в 10-20 раз, путем разбавления основного раствора ЭДТА с концентрацией 1 моль/л. Для четкого определения точки эквивалентности общая концентрация кальция в пробе должна быть не ниже  $10^{-3}$  моль/л.

## Порядок титрования кальция

1. Отмерьте 100 мл пробы в стакан емкостью 150 мл и, с помощью аммиачного раствора, доведите уровень pH пробы до 10. 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 Compact. 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:

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

$$Q = VEQ \cdot c \cdot \text{ТИТР}$$

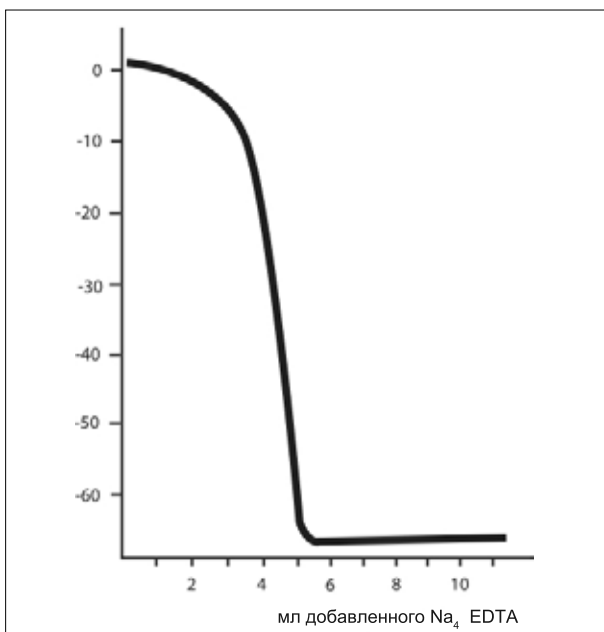
VEQ = объем титранта в точке эквивалентности

c = номинальная концентрация титранта ЭДТА

ТИТР = титр титранта ЭДТА

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

m = объем раствора пробы



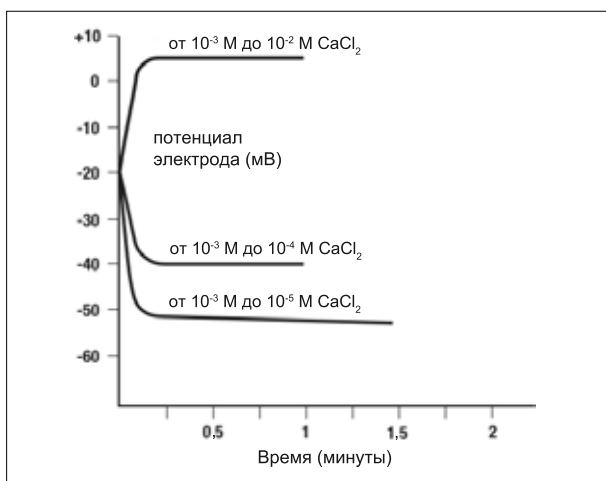
**Рис. 3.** Типичная кривая титрования 100 мл пробы с концентрацией  $5 \times 10^{-3}$  моль/л  $\text{CaCl}_2$  с титрирующим раствором 0,1 моль/л  $\text{Na}_4$ -ЭДТА после доведения уровня pH до 10 путем добавления аммиачного раствора

## 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.



**Рис. 4.** Типичная реакция электрода на изменение концентрации  $\text{CaCl}_2$

## 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  $\pm 4\%$ .

## Пределы чувствительности

В чистых растворах хлористого кальция 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. 4 показана теоретическая характеристика при низких концентрациях хлористого кальция в сравнении с реальной характеристикой. При измерении проб с концентрации кальция менее  $10^{-5}$  моль/л (0,4 мг/л  $\text{Ca}^{2+}$ ) 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 1,2%. Абсолютный потенциал электрода сравнения медленно изменяется с температурой из-за равновесия растворимости, принципиально свойственного электроду. Изменение крутизны электрода с температурой связано с коэффициентом  $S$  в уравнении Нернста. 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	27,1
10	28,1
20	29,1
25	29,6
30	30,1
40	31,1

Раствор для заполнения электрода сравнения Ion Electrolyte A, 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 A образует изопотенциальную точку при концентрации кальция  $2,7 \times 10^{-2}$  моль/л. Изопотенциальная точка

соответствует концентрации, при которой потенциал электрода не изменяется с температурой. Поскольку изопотенциальная точка данного электрода известна, комбинированный кальциевый 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.

## **Комплексообразование и выпадение осадка**

Электрод чувствителен к свободным ионам кальция в растворе, но не к связанному или входящему в комплексы кальцию. Некоторые соединения кальция относительно труднорастворимы. В их число входят (в порядке повышения растворимости) щавелевокислый кальций, углекислый кальций, фторид кальция, фосфат кальция и сульфат кальция. Например, если к раствору с концентрацией кальция 40 мг/л добавить всего лишь 10 мг/л фторида, часть кальция выпадет в осадок в виде фторида кальция. Сульфат в концентрации приблизительно 650 мг/л приводит к выпадению в осадок кальция при концентрациях выше 400 мг/л. Приведенные значения растворимости зависят от уровня pH, повышаясь в более кислых растворах. Выпадения в осадок углекислого кальция можно полностью избежать, работая при уровнях pH ниже 7 и общей концентрации карбонатов и бикарбонатов менее  $3 \times 10^{-3}$  моль/л (280 мг/л).

Кальций образует растворимые комплексы с некоторыми неорганическими соединениями, такими как гидроокиси, бикарбонаты и полифосфаты. Он также образует комплексы с некоторыми органическими анионами, такими как цитраты, тартраты и ЭДТА. Степень комплексообразования повышается с увеличением концентрации кальция и уровня pH и изменяется в зависимости от ионной силы пробы. При необходимости измерения общей концентрации кальция в присутствии комплексообразователей это во многих случаях удается

сделать путем добавления значительного избытка комплексообразователя и последующего измерения методом стандартных добавок.

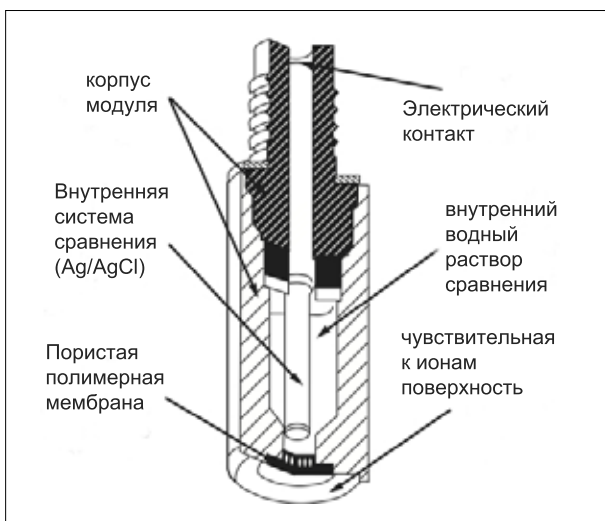


Рис. 5. Пример конструкции ион-чувствительного модуля

## 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 кальция.

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 кальция 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 удастся получить точные результаты измерения кальция при концентрациях мешающих ионов, превышающих указанные в табл. 7. Например, можно измерить

концентрацию кальция в морской воде, используя для калибровки синтетическую океанскую воду.

**Таблица 7. Мешающие ионы кальциевого электрода**

Концентрация мешающего иона (моль/л)	$10^{-4}$ моль/л $\text{Ca}^{2+}$	$10^{-3}$ моль/л $\text{Ca}^{2+}$	$10^{-2}$ моль/л $\text{Ca}^{2+}$
$\text{Pb}^{2+}$	$1,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-4}$
$\text{Hg}^{2+}$	$4,0 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-2}$
$\text{H}^+$	$4,0 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-2}$
$\text{Sr}^{2+}$	$6,0 \times 10^{-4}$	$6,0 \times 10^{-3}$	$6,0 \times 10^{-2}$
$\text{Fe}^{2+}$	$2,0 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-2}$	0,2
$\text{Cu}^{2+}$	$4,0 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-2}$	0,4
$\text{Ni}^{2+}$	$5,0 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-2}$	0,5
$\text{NH}_4^+$	$2,0 \times 10^{-2}$	0,2	2,0
$\text{Na}^+$	$2,0 \times 10^{-2}$	0,2	2,0
Tris* *	$3,0 \times 10^{-2}$	0,3	3,0
$\text{Li}^+$	$3,0 \times 10^{-2}$	0,3	3,0
$\text{K}^+$	$4,0 \times 10^{-2}$	0,4	4,0
$\text{Ba}^{2+}$	$7,0 \times 10^{-2}$	0,7	7,0
$\text{Zn}^{2+}$	0,1	1,0	10
$\text{Mg}^{2+}$	0,1	1,0	10

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

Концентрация мешающего иона (мг/л)	1 мг/л в пересчете на $\text{CaCO}_3$	10 мг/л в пересчете на $\text{CaCO}_3$	100 мг/л в пересчете на $\text{CaCO}_3$
$\text{Pb}^{2+}$	0,2	2	20
$\text{Hg}^{2+}$	80	800	8 000
$\text{H}^+$	3,4 pH	2,4 pH	1,4 pH
$\text{Sr}^{2+}$	52	520	5 200
$\text{Fe}^{2+}$	111	1 110	11 100
$\text{Cu}^{2+}$	254	2 540	25 400
$\text{Ni}^{2+}$	294	2 940	29 400
$\text{NH}_4^+$	340	3 400	34 000
$\text{Na}^+$	460	4 600	46 000
Tris* *	3 630	36 300	363 000
$\text{Li}^+$	208	2 080	20 800
$\text{K}^+$	1 564	15 640	156 400
$\text{Ba}^{2+}$	9 614	96 140	961 400
$\text{Zn}^{2+}$	6 537	65 370	653 700
$\text{Mg}^{2+}$	2 430	24 300	243 000

\* 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 кальция. См. табл. 7 для определения минимального значения pH, при котором измерения низких уровней концентрации кальция могут быть выполнены с погрешностью, не превышающей 10%.

При высоких уровнях pH присутствующих в растворе гидроксид-ионов оказывается достаточно для осаждения части ионов кальция. Эта реакция снижает общую концентрацию свободных ионов кальция в пробе. Поскольку электрод чувствителен только к свободным, несвязанным ионам кальция, он не может обнаружить ту часть кальция в пробе, которая была осаждена гидроксид-ионом. При необходимости осаждения кальция можно избежать путем снижения pH пробы и стандартов до уровней менее pH 11, добавляя HCl в концентрации 1 моль/л.

## Теория работы

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

Активность кальций-иона связана с концентрацией свободных ионов кальция  $C_f$  через коэффициент активности  $y$ .

$$A = y * C_f$$

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 кальция, ко всем пробам и стандартным растворам кальция добавляют регулятор ионной силы (ISA).

Для кальция в качестве регулятора ионной силы рекомендуется использовать NaCl. Допускается использовать и другие растворы, которые не содержат ионов, являющихся мешающими по отношению к кальций-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 образцов, 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 — отключите и снова подключите электрод к измерителю.
- 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 кальций-селективный электрод perfectION™ comb Ca <sup>2+</sup> с разъемом BNC:	<b>51344703</b>
Комбинированный кальций-селективный электрод perfectION™ comb Ca <sup>2+</sup> с разъемом Lemo:	<b>51344803</b>
Чувствительный модуль кальциевого электрода perfectION™:	<b>51344850</b>
Электролит Ion Electrolyte A:	<b>51344750</b>
Стандартный раствор кальция 1000 мг/л:	<b>51344771</b>
Регулятор ионной силы:	<b>51344761</b>
Съемный конус:	<b>00022986</b>



## 8. Технические характеристики электрода

### Тип диафрагмы

Полимерная

### Диапазон измеряемых концентраций

от  $5 \times 10^{-7}$  до 1 моль/л

от 0,02 до 40 100 мг/л в пересчете на  $\text{Ca}^{+2}$  или

от 0,05 до 100 000 мг/л в пересчете на  $\text{CaCO}_3$

### 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

от 0,1 до 4 МОм

### Повторяемость

$\pm 4\%$

### 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](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-51710842

**Руководство по ионселективным  
электродам perfectION™**

**perfectION™**

**комбинированный хлорид-  
селективный электрод**

Успешное ионселективное  
измерение



**METTLER TOLEDO**



## Оглавление

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

Введение

Необходимое оборудование

Подготовка к измерениям

Аналитические методы

Характеристики электрода

Устранение неисправностей

Информация для заказа

Технические характеристики электрода



## 1. Введение

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

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

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

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



## 2. Необходимое оборудование

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

### **Указания по приготовлению:**

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

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

### 3. Подготовка к измерениям

#### Подготовка электрода

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

#### Заливка электролита:

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

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



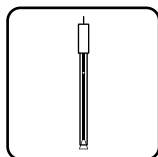
**Рис. 1.** Комбинированный хлорид-селективный электрод perfectION™

## Проверка функционирования электрода (крутизна)

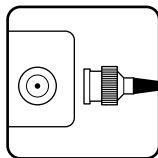
Описанную ниже процедуру можно использовать с большинством моделей измерителей для проверки функционирования электрода.

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

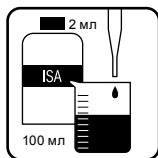
- 
1. Если электрод хранился в сухом состоянии, выполните операции, описанные в разделе «Подготовка электрода».



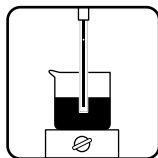
- 
2. Подключите электрод к анализатору, позволяющему измерять потенциал. Включите анализатор в режим измерения потенциала.



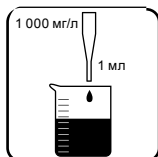
- 
3. Залейте 100 мл дистиллированной воды в стакан емкостью 150 мл и добавьте 2 мл регулятора ионной силы. Тщательно перемешайте раствор.



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

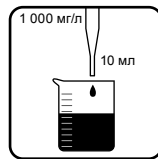


- 
5. Выберите стандартный хлоридный раствор с концентрацией 0,1 моль/л или 1 000 мг/л. С помощью пипетки введите 1 мл стандарта в стакан и тщательно перемешайте раствор. После установления показаний запишите измеренную величину электродного потенциала в милливольтках.

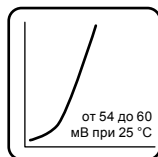




6. С помощью пипетки введите 10 мл того же стандарта в стакан и тщательно перемешайте раствор. После установления показаний запишите измеренную величину электродного потенциала в милливольтгах.



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



## Требования к пробам

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

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

## Рекомендации по выполнению измерений

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

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

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

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

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

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

## Хранение и техническое обслуживание электрода

### Хранение электрода

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

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

### Разборка и очистка

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

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

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

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

### **Сборка электрода**

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

## Последовательное разбавление

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

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

Для приготовления стандартов с другими значениями концентрации используйте следующую формулу:

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2$$

$C_1$  = концентрация исходного стандарта

$V_1$  = объем исходного стандарта

$C_2$  = концентрация стандарта после разбавления

$V_2$  = объем стандарта после разбавления

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

$$C_1 = 100 \text{ мг/л}$$

$$V_1 = \text{неизвестный объем}$$

$$C_2 = 1 \text{ мг/л}$$

$$V_2 = 100 \text{ мл}$$

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

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

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

## 4. Аналитические методы

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

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

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

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



определяемым ионом пробы в ходе реакции с известной стехиометрией.

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

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

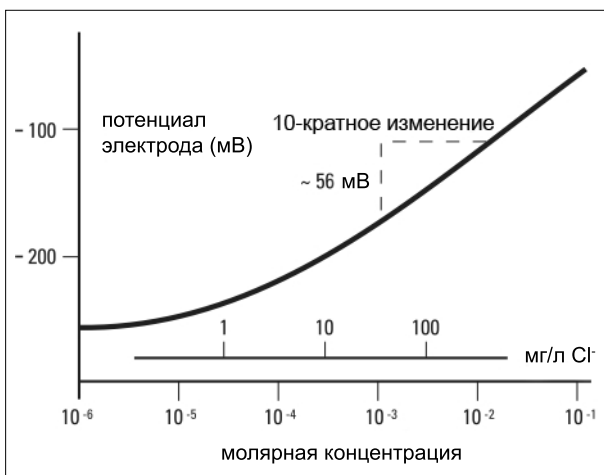
## Прямая калибровка

### Подготовка к измерениям с комбинированным хлоридным электродом

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

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

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



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

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

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

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

## Измерения в области низких концентраций

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

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

### Подготовка

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

## Порядок измерения

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

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

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

## Добавление известного

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

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

## Подготовка

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

**Таблица 3**

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

\* Наиболее удобный для работы объем

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

Дополнительные сведения см. в руководстве по эксплуатации измерительного прибора.

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



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

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

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

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

где:

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

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

Q = значение из таблицы отношений концентраций

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

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

где:

Q = значение из таблицы отношений концентраций

$\Delta E = E_2 - E_1$

S = крутизна электрода

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

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

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

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

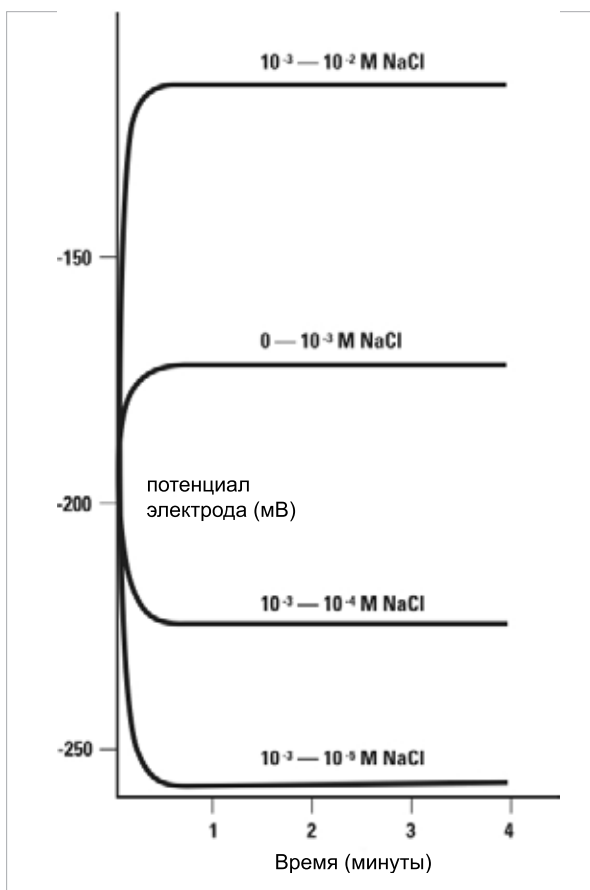
$\Delta E$ Одно- валентный ион	Отношение концентраций Q1			
	(57,2)	(58,2)	(59,2)	(60,1)
28,0	0,0417	0,0428	0,0440	0,0452
28,5	0,0405	0,0417	0,0428	0,0439
29,0	0,0394	0,0405	0,0416	0,0427
29,5	0,0383	0,0394	0,0405	0,0416
30,0	0,0373	0,0383	0,0394	0,0405
31,0	0,0353	0,0363	0,0373	0,0384
32,0	0,0334	0,0344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

## 5. Характеристики электрода

### Выходной сигнал электрода

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

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



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

## Повторяемость

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

## Влияние температуры

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

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

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

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

## Мешающие ионы

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

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

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

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

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

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

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

## Использование окисляющего реагента

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

### Окисляющий реагент

#### Указания по приготовлению:

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

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

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



## Комплексообразование и выпадение осадка

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

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

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

## Теория работы

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

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

где:

$E$  = измеренный электродный потенциал

$E_0$  = потенциал электрода сравнения (константа)

$A$  = уровень активности хлорид-иона в растворе

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

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

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

$$A = g C_f$$

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

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

где:

$C_i$  = концентрация  $i$ -го иона

$Z_i$  = заряд  $i$ -го иона

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

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

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

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

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

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

## 6. Устранение неисправностей

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

### Измеритель/титратор

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

### Электроды

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

## Стандарт

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

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

## Проба

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

## Метод

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

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

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



## Перечень контрольных операций при поиске неисправностей

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



## Способ устранения

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



## 7. Информация для заказа

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



## 8. Технические характеристики электрода

### Тип диафрагмы

твердотельная

### Диапазон измеряемых концентраций

от 1 моль/л до  $10^{-5}$  моль/л

от 35 500 до 1,8 мг/л

### Диапазон pH

от 2 до 12

### Диапазон температур

от 0 до 80°C

### Сопротивление электрода

Менее 1 МОм

### Повторяемость

± 2%

### Минимальный объем пробы

3 мл в стакане емкостью 50 мл

### Размеры

Длина электрода: 110 мм

Диаметр: 13 мм

Диаметр колпачка: 16 мм

Длина кабеля: 1,2 м

\* Технические характеристики могут быть изменены без уведомления.

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

Для получения дополнительной информации

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

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

**Руководство по ионселективным  
электродам perfectION™**

**perfectION™**  
**комбинированный медь-  
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	8
Хранение и техническое обслуживание электрода	10
Последовательное разбавление	13
<b>4. Аналитические методы</b>	<b>14</b>
Метод прямой калибровки	16
Метод прямой калибровки с малыми объемами растворов	20
Метод калибровки для измерений в области низких концентраций	23
Метод стандартных добавок	25
Метод титрования меди	32
<b>5. Характеристики электрода</b>	<b>36</b>
Выходной сигнал электрода	36
Повторяемость	37
Пределы чувствительности	37
Влияние температуры	37
Мешающие ионы	38
Влияние pH	40
Комплексообразование	41
Теория работы	41
<b>6. Устранение неисправностей</b>	<b>44</b>
Перечень контрольных операций при поиске неисправностей	46
<b>7. Информация для заказа</b>	<b>47</b>
<b>8. Технические характеристики электрода</b>	<b>49</b>





## 1. Введение

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

### **Комбинированный медь-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 медь-селективный электрод perfectION™ выпускается в модификациях с разъемом BNC (номер заказа 51344712) и разъемом Lemo (номер заказа 51344812) для подключения к титраторам METTLER TOLEDO.



## 2. Необходимое оборудование

1. Иономер METTLER TOLEDO, например, настольный измеритель SevenMulti™, или портативный измеритель SevenGo pro™, или титратор METTLER TOLEDO, например Тх (Т50, Т70, Т90) из серии Excellence или G20 из серии Compact  
Комбинированные ИСЭ METTLER TOLEDO можно использовать совместно с любым иономером, имеющим разъем типа BNC.
2. Комбинированный медь-селективный электрод perfectION™
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 D (номер заказа 51344753)
7. Стандартный раствор меди 1 000 мг/л (номер заказа 51344774)
8. Регулятор ионной силы (ISA) для твердотельных ион-селективных электродов (номер заказа 51344760).  
Используется для выравнивания ионной силы проб и стандартов.

### 3. Подготовка к измерениям

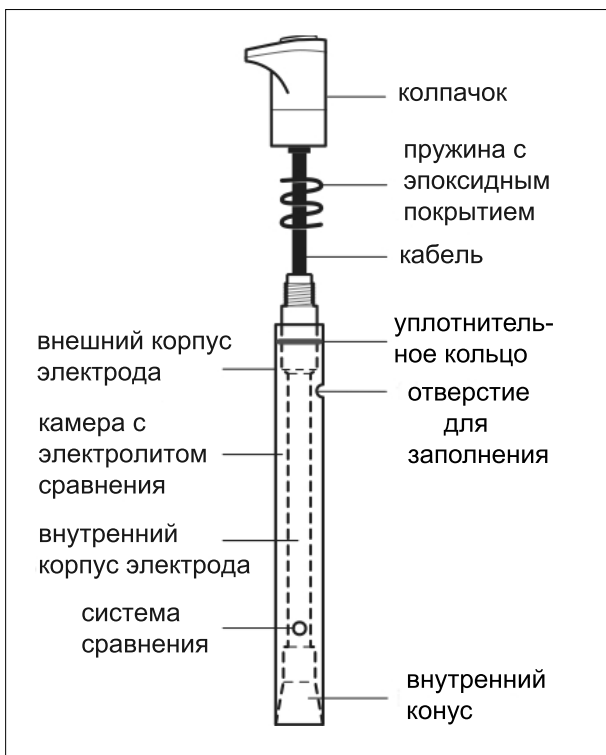
#### Подготовка электрода

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

#### 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.



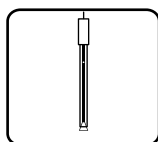
**Рис. 1.** Комбинированный медь-селективный электрод perfectION™

## Проверка функционирования электрода (крутизна)

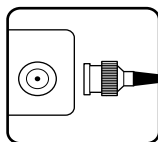
Описанную ниже процедуру можно использовать с большинством моделей измерителей для проверки функционирования электрода.

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

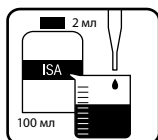
- 
1. Если электрод хранился в сухом состоянии, выполните операции, описанные в разделе **«Подготовка электрода»**.



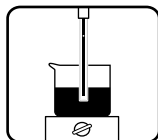
- 
2. Подключите электрод к анализатору, позволяющему измерять потенциал. Включите анализатор в режим измерения потенциала.



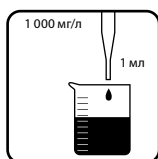
- 
3. Залейте 100 мл дистиллированной воды и 2 мл регулятора ионной силы в стакан емкостью 150 мл. Тщательно перемешайте раствор.



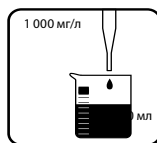
- 
4. Ополосните электрод дистиллированной водой и погрузите его в раствор, приготовленный на шаге 3.



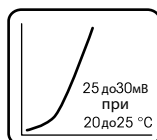
- 
5. Выберите стандартный раствор меди с концентрацией 0,1 моль/л или 1000 мг/л. С помощью пипетки введите 1 мл стандарта в стакан и тщательно перемешайте раствор. После установления показаний запишите измеренную величину электродного потенциала в милливольтгах.



- 
6. С помощью пипетки введите 10 мл того же стандарта в 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 медь-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 раствора меди с концентрацией  $10^{-3}$  моль/л приведет к возникновению погрешности приблизительно в 2%. Температура пробы не должна превышать 80°C.

Во избежание выпадения в осадок  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  уровень pH проб должен быть ниже 6. При необходимости снижения уровня pH проб используйте раствор 1 моль/л  $\text{HNO}_3$ . Оптимальный рабочий диапазон pH для различных проб см. в разделе «Влияние pH».

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



## Рекомендации по выполнению измерений

Концентрация меди 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 меди

моль/л	мг/л
1,0	63 550
$10^{-1}$	6 355
$1,57 \times 10^{-2}$	1 000
$10^{-2}$	635,5
$10^{-3}$	63,55
$10^{-4}$	6,355
$1,57 \times 10^{-5}$	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.
- 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 ионов меди  $10^{-1}$  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 с добавлением медного стандарта. Концентрация ионов меди в растворе для хранения электрода должна приблизительно соответствовать наименее концентрированному стандарту, используемому для калибровки. 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 медь-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 медном растворе 1 мг/л или  $10^{-5}$  моль/л в течение 10 мин.

### **Промывка комбинированного медь-селективного электрода**

При наличии загрязнений или отложений в области между гильзой наружного корпуса и внутренним конусом электрода промойте это место заполняющим раствором 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 медь-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 меди 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 меди 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 меди 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 меди 100 мг/л из стандартного раствора с концентрацией 6 355 мг/л:

$C_1$  = 6 355 мг/л

$V_1$  = неизвестный объем

$C_2$  = 100 мг/л

$V_2$  = 1 000 мл

$6355 \text{ мг/л} * V_1 = 100 \text{ мг/л} * 1\,000 \text{ мл}$

$V_1 = (100 \text{ мг/л} * 1000 \text{ мл}) / 6355 \text{ мг/л} = 15,7 \text{ мл}$

## 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 меди в пробе не превышает 0,6 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 (стр. 23).

**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 точки эквивалентности титрования могут использоваться измерительные электроды. Ион-селективные электроды особенно удобны в качестве детекторов точки эквивалентности, поскольку цвет или мутность раствора не влияют на их функционирование. Точность результатов, полученных методом титрования, приблизительно в десять раз превышает точность, получаемую при прямых измерениях. Метод индикаторного титрования применяется для определения ионов, для которых не существует ион-селективных электродов. При использовании этого метода электрод регистрирует ионы реагента, добавленного к пробе перед началом титрования. Медь-селективный электрод можно использовать для индикаторного титрования ионов многих металлов.

	Прямая калибровка	Прямая калибровка с малым объемом	Калибровка в области низких концентраций	Стандартные добавки	Титрование
$[Cu^{+2}] < 0,6$ мг/л			✓		
$[Cu^{+2}] > 0,6$ мг/л	✓			✓	✓
$[Cu^{+2}] > 1,0$ 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	✓			✓	
Определение других металлов					✓ (Индикаторное титрование)



## 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.

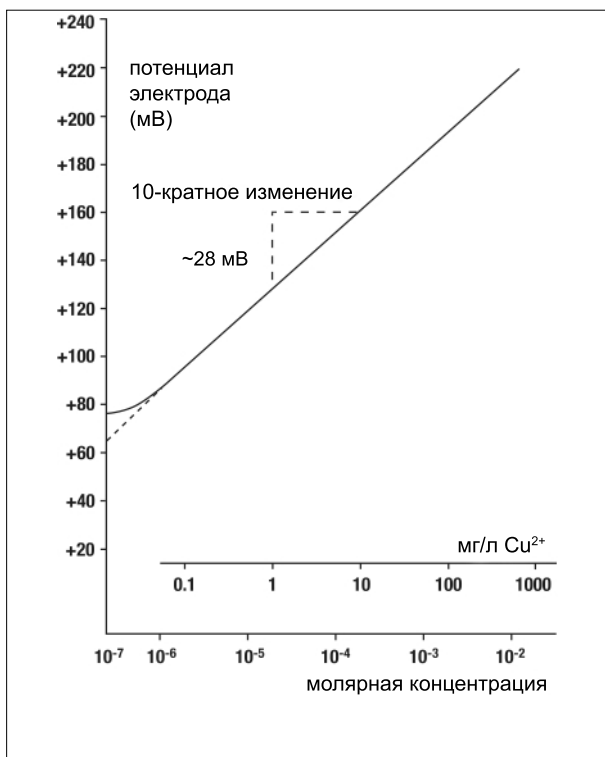


Рис. 2. Типичная кривая прямой калибровки

## Обзор метода прямой калибровки

Описанные ниже процедуры прямого измерения рекомендуется использовать в диапазонах умеренной и высокой концентрации. Концентрация меди в пробах должна быть выше 0,6 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 считать 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 25 до 30 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 милливольтх 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 милливольтх и соответствующее значение концентрац.
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 милливольтх.
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 дает особая конструкция комбинированного медь-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 меди и регулятора ионной силы. Концентрация меди в пробах должна быть выше 1 мг/л или  $1,57 \times 10^{-5}$  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 25 до 30 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 милливольтх 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 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 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 милливольтх.
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 меди, не превышающей 0,6 мг/л ( $10^{-5}$  моль/л). Для растворов с низкой концентрацией меди, но высокой общей ионной силой (0,1 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 меди 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: помощью пипетки введите 20 мл регулятора ионной силы (номер по каталогу 5134476) в мерную колбу емкостью 100 мл и долейте дистиллированную воду до отметки. Используйте разбавленный раствор регулятора ионной силы только для измерений в нижнем диапазоне концентраций.
4. Выберите стандартный раствор. Используйте стандартный раствор меди с концентрацией 10 мг/л или стандартный раствор меди с концентрацией  $10^{-4}$  моль/л. Для того чтобы приготовить стандартный раствор меди с концентрацией 10 мг/л: с помощью пипетки введите 10 мл стандарта 1000 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 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 смесь из стандартного раствора меди с концентрацией 10 мг/л или  $10^{-4}$  моль/л и разбавленного раствора регулятора ионной силы. Запишите установившиеся показания в милливольтсах после введения каждой порции стандарта.
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 милливольтсах.
7. По калибровочной кривой для нижнего диапазона концентраций определите концентрацию меди 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	0,1 мл	0,01 мл	0,001
2	0,1 мл	0,1 мл	0,011
3	1,0 мл	0,9 мл	0,100
4	10 мл	6,0 мл	0,662

Шаг	Емкость пипетки	Добавляемый объем	Концентрация (моль/л)
1	0,1 мл	0,01 мл	$1,0 \times 10^{-8}$
2	0,1 мл	0,1 мл	$1,11 \times 10^{-7}$
3	1,0 мл	0,9 мл	$1,0 \times 10^{-6}$
4	10 мл	10 мл	$9,9 \times 10^{-6}$

## 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 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 меди в пробе. Используйте данные, приведенные в табл. 3.
4. Определите кутизну 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 милливольттах.
4. С помощью пипетки введите требуемое количество стандартного раствора в стакан с пробой. Тщательно перемешайте раствор.
5. После установления показаний запишите измеренную величину потенциала в милливольттах. Рассчитайте величину  $\Delta E$  путем вычитания первого результата измерения из второго.
6. По табл. 5 определите величину  $Q$ , соответствующую изменению потенциала  $\Delta E$ . Для того чтобы определить исходную концентрацию пробы, умножьте величину  $Q$  на концентрацию добавленного стандартного раствора:

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

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

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

$$Q = \text{значение из табл. 5}$$

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:

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

$$Q = \text{значение из табл. 5}$$

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

$$S = \text{крутизна}$$

$$p = \text{объем стандарта/объем пробы и регулятора ионной силы}$$

$$r = \text{объем пробы и регулятора ионной силы/объем пробы}$$

## 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 таб. 4.

**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	28,2
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 $Q$			
	28,6	29,1	29,6	30,1
2,5	0,2917	0,2957	0,2996	0,3035
3,0	0,2512	0,2550	0,2586	0,2623
3,5	0,2196	0,2230	0,2264	0,2298
4,0	0,1941	0,1973	0,2005	0,2036
4,5	0,1732	0,1762	0,1791	0,1821
5,0	0,1557	0,1585	0,1613	0,1640
5,1	0,1525	0,1553	0,1580	0,1608
5,2	0,1495	0,1522	0,1549	0,1576
5,3	0,1465	0,1492	0,1519	0,1546
5,4	0,1437	0,1463	0,1490	0,1516
5,5	0,1409	0,1435	0,1461	0,1487
5,6	0,1382	0,1408	0,1434	0,1459
5,7	0,1356	0,1382	0,1407	0,1432
5,8	0,1331	0,1356	0,1381	0,1406
5,9	0,1306	0,1331	0,1356	0,1381
6,0	0,1282	0,1307	0,1331	0,1356
6,1	0,1259	0,1283	0,1308	0,1332
6,2	0,1236	0,1260	0,1284	0,1308
6,3	0,1214	0,1238	0,1262	0,1285
6,4	0,1193	0,1217	0,1240	0,1263
6,5	0,1172	0,1195	0,1219	0,1242
6,6	0,1152	0,1175	0,1198	0,1221
6,7	0,1132	0,1155	0,1178	0,1200
6,8	0,1113	0,1136	0,1158	0,1180
6,9	0,1094	0,1117	0,1139	0,1161
7,0	0,1076	0,1098	0,1120	0,1142
7,1	0,1058	0,1080	0,1102	0,1123
7,2	0,1041	0,1063	0,1084	0,1105
7,3	0,1024	0,1045	0,1067	0,1088
7,4	0,1008	0,1029	0,1050	0,1071
7,5	0,0992	0,1012	0,1033	0,1054
7,6	0,0976	0,0997	0,1017	0,1037
7,8	0,0946	0,0966	0,0986	0,1006
8,0	0,0917	0,0936	0,0956	0,0976
8,2	0,0889	0,0908	0,0928	0,0947
8,4	0,0863	0,0882	0,0900	0,0919
8,6	0,0837	0,0856	0,0874	0,0893
8,8	0,0813	0,0831	0,0849	0,0868
9,0	0,0790	0,0808	0,0825	0,0843
9,2	0,0767	0,0785	0,0803	0,0820
9,4	0,0746	0,0763	0,0780	0,0798
9,6	0,0725	0,0742	0,0759	0,0776
9,8	0,0706	0,0722	0,0739	0,0755
10,0	0,0687	0,0703	0,0719	0,0735
10,2	0,0668	0,0684	0,0700	0,0716
10,4	0,0651	0,0666	0,0682	0,0698
10,6	0,0634	0,0649	0,0665	0,0680
10,8	0,0617	0,0633	0,0648	0,0663
11,0	0,0602	0,0617	0,0631	0,0646
11,2	0,0586	0,0601	0,0616	0,0630
11,4	0,0572	0,0586	0,0600	0,0615

$\Delta E$	Отношение концентраций Q			
	28,6	29,1	29,6	30,1
11,6	0,0557	0,0572	0,0586	0,0600
11,8	0,0544	0,0558	0,0572	0,0585
12,0	0,0530	0,0544	0,0558	0,0572
12,2	0,0518	0,0531	0,0545	0,0558
12,4	0,0505	0,0518	0,0532	0,0545
12,6	0,0493	0,0506	0,0519	0,0532
12,6	0,0481	0,0494	0,0507	0,0520
13,0	0,0470	0,0483	0,0495	0,0508
13,2	0,0459	0,0472	0,0484	0,0497
13,4	0,0449	0,0461	0,0473	0,0485
13,6	0,0438	0,0450	0,0462	0,0474
13,8	0,0428	0,0440	0,0452	0,0464
14,0	0,0419	0,0430	0,0442	0,0454
14,2	0,0409	0,0421	0,0432	0,0444
14,4	0,0400	0,0411	0,0423	0,0434
14,6	0,0391	0,0402	0,0413	0,0425
14,8	0,0382	0,0393	0,0404	0,0416
15,0	0,0374	0,0385	0,0396	0,0407
15,5	0,0354	0,0365	0,0375	0,0386
16,0	0,0335	0,0345	0,0356	0,0366
16,5	0,0318	0,0328	0,0337	0,0347
17,0	0,0302	0,0311	0,0320	0,0330
17,5	0,0286	0,0295	0,0305	0,0314
18,0	0,0272	0,0281	0,0290	0,0298
18,5	0,0258	0,0267	0,0275	0,0284
19,0	0,0246	0,0254	0,0262	0,0270
19,5	0,0234	0,0242	0,0250	0,0258
20,0	0,0223	0,0230	0,0238	0,0246
20,5	0,0212	0,0219	0,0227	0,0234
21,0	0,0202	0,0209	0,0216	0,0224
21,5	0,0192	0,0199	0,0206	0,0213
22,0	0,0183	0,0190	0,0197	0,0204
22,5	0,0175	0,0181	0,0188	0,0195
23,0	0,0167	0,0173	0,0179	0,0186
23,5	0,0159	0,0165	0,0171	0,0178
24,0	0,0152	0,0158	0,0164	0,0170
24,5	0,0145	0,0151	0,0157	0,0162
25,0	0,0139	0,0144	0,0150	0,0155
25,5	0,0132	0,0138	0,0143	0,0149
26,0	0,0126	0,0132	0,0137	0,0142
26,5	0,0121	0,0126	0,0131	0,0136
27,0	0,0116	0,0120	0,0125	0,0131
27,5	0,0110	0,0115	0,0120	0,0125
28,0	0,0106	0,0110	0,0115	0,0120
28,5	0,0101	0,0106	0,0110	0,0115
29,0	0,0097	0,0101	0,0105	0,0110
29,5	0,0093	0,0097	0,0101	0,0105
30,5	0,0085	0,0089	0,0093	0,0097
31,5	0,0078	0,0081	0,0085	0,0089
32,0	0,0074	0,0078	0,0082	0,0085
32,5	0,0071	0,0075	0,0078	0,0082



$\Delta E$	Отношение концентраций Q			
	28,6	29,1	29,6	30,1
33,0	0,0068	0,0072	0,0075	0,0079
33,5	0,0065	0,0069	0,0072	0,0076
34,0	0,0063	0,0066	0,0069	0,0072
34,5	0,0060	0,0063	0,0066	0,0070
35,0	0,0058	0,0061	0,0064	0,0067
35,5	0,0055	0,0058	0,0061	0,0064
36,0	0,0053	0,0056	0,0059	0,0062
36,5	0,0051	0,0053	0,0056	0,0059
37,0	0,0049	0,0051	0,0054	0,0057
37,5	0,0047	0,0049	0,0052	0,0055
38,0	0,0045	0,0047	0,0050	0,0052
38,5	0,0043	0,0045	0,0048	0,0050
39,0	0,0041	0,0043	0,0046	0,0048
39,5	0,0039	0,0042	0,0044	0,0046
40,0	0,0038	0,0040	0,0042	0,0045
40,5	0,0036	0,0038	0,0041	0,0043
41,0	0,0035	0,0037	0,0039	0,0041
41,5	0,0033	0,0035	0,0037	0,0040
42,0	0,0032	0,0034	0,0036	0,0038
42,5	0,0031	0,0033	0,0035	0,0037
43,0	0,0029	0,0031	0,0033	0,0035
43,5	0,0028	0,0030	0,0032	0,0034
44,0	0,0027	0,0029	0,0031	0,0032
44,5	0,0026	0,0028	0,0029	0,0031
45,0	0,0025	0,0027	0,0028	0,0030
45,5	0,0024	0,0026	0,0027	0,0029
46,0	0,0023	0,0024	0,0026	0,0028
46,5	0,0022	0,0024	0,0025	0,0027
47,0	0,0021	0,0023	0,0024	0,0026
47,5	0,0020	0,0022	0,0023	0,0025
48,0	0,0019	0,0021	0,0022	0,0024
48,5	0,0019	0,0020	0,0021	0,0023
49,0	0,0018	0,0019	0,0021	0,0022
49,5	0,0017	0,0018	0,0020	0,0021
50,0	0,0017	0,0018	0,0019	0,0020
50,5	0,0016	0,0017	0,0018	0,0019
51,0	0,0015	0,0016	0,0018	0,0019
51,5	0,0015	0,0016	0,0017	0,0018
52,0	0,0014	0,0015	0,0016	0,0017
52,5	0,0013	0,0015	0,0016	0,0017
53,0	0,0013	0,0014	0,0015	0,0016
53,5	0,0012	0,0013	0,0014	0,0015
54,0	0,0012	0,0013	0,0014	0,0015
54,5	0,0011	0,0012	0,0013	0,0014
55,0	0,0011	0,0012	0,0013	0,0014
55,5	0,0011	0,0011	0,0012	0,0013
56,0	0,0010	0,0011	0,0012	0,0013
56,5	0,0010	0,0011	0,0011	0,0012
57,0	0,0009	0,0010	0,0011	0,0012
57,5	0,0009	0,0010	0,0011	0,0011
58,0	0,0009	0,0009	0,0010	0,0011
58,5	0,0008	0,0009	0,0010	0,0010
59,0	0,0008	0,0009	0,0009	0,0010
59,5	0,0008	0,0008	0,0009	0,0010
60,0	0,0007	0,0008	0,0009	0,0009

## Метод титрования меди

Медь-селективный электрод позволяет с высокой точностью определять точку эквивалентности при титровании медьсодержащих проб с использованием ЭДТА. При условии точного соблюдения методики общая концентрация ионов меди в пробе может быть определена с погрешностью не более  $\pm 0,1\%$ .

Помимо ионов меди, ЭДТА образует комплексы и с другими катионами. Мешающего влияния ионов щелочноземельных металлов и других ионов, комплексы которых с ЭДТА стабильны только при высоких уровнях pH, можно избежать, выполняя титрование иона меди при низких уровнях pH. 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 меди

1. Подготовьте электрод согласно указаниям раздела «Подготовка электрода».
2. Подключите электрод к потенциометрическому входу титратора.
3. Приготовьте основной раствор ЭДТА с концентрацией 1 моль/л, отвесив 38,0 г  $\text{Na}_4\text{-ЭДТА}$  (чда) в мерную колбу емкостью 100 мл. Растворите в 75 мл дистиллированной воды, затем долейте дистиллированную воду до отметки.
4. Приготовьте титрующий раствор ЭДТА с концентрацией, превышающей концентрацию проб в 10-20 раз, путем разбавления основного раствора ЭДТА с концентрацией 1 моль/л. Для четкого определения точки эквивалентности общая концентрация меди в пробе должна быть не ниже  $10^{-3}$  моль/л.

## Порядок титрования меди

1. Отмерьте 50 мл пробы 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 Compact. 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

$$Q = VEQ \cdot c \cdot t$$

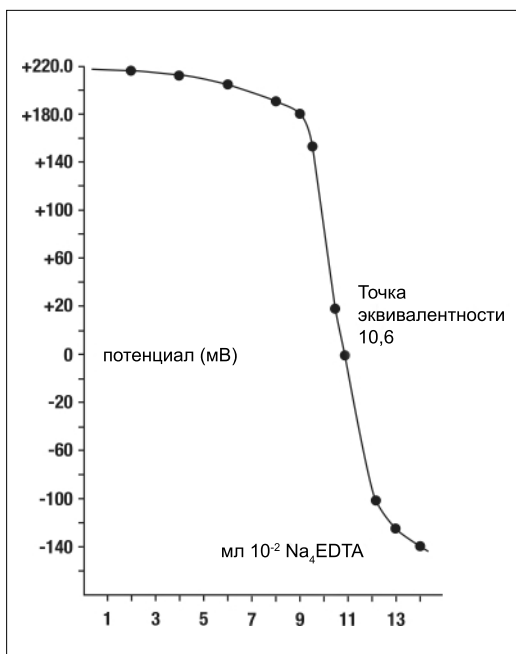
VEQ = объем титранта в точке эквивалентности

c = номинальная концентрация титранта ЭДТА

t = титр титранта ЭДТА

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

m = объем раствора пробы



**Рис. 3.** Типичная кривая титрования пробы с концентрацией  $\text{CuCl}_2 \cdot 10^{-3}$  моль/л с титрующим раствором  $10^{-2}$  моль/л  $\text{Na}_4\text{-EDTA}$

## Индикаторное титрование

Медь-селективный электрод можно использовать для обнаружения точки эквивалентности при титровании ионов других металлов. К пробе добавляют небольшое количество медного комплекса, после чего проводят комплексонометрическое титрование. Концентрацию пробы рассчитывают по объему титранта в точке эквивалентности. Минимальные уровни концентрации ионов в пробе, определяемые методом индикаторного титрования, лежат выше  $10^{-4}$  моль/л. В табл. 6 приведены некоторые из ионов, определяемых методом индикаторного титрования, а также соответствующие реагенты и титранты.

1. Подготовьте реагент в концентрации  $10^{-2}$  моль/л на основе стандартного раствора меди и титранта (см. табл. 6) с равной мольной концентрацией ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и комплексообразователя и разбавьте его соответствующим образом.
2. Приготовьте титрующий раствор с концентрацией, превышающей концентрацию проб приблизительно в 10 раз.
3. Поместите электрод в стакан, содержащий от 50 до 100 мл пробы. Запишите объем пробы. Добавьте к пробе 1 мл реагента. Доведите уровень pH пробы до 9, выполнив титрование до конечной точки с помощью титратора Tx Excellence или G20 Compact с калиброванным стеклянным pH-электродом.
4. Выполните титрование до точки эквивалентности, используя встроенный шаблон стандартного метода титрования EQP (до точки эквивалентности) титратора Tx Excellence или G20 Compact. Точка эквивалентности в процессе титрования — это точка, соответствующая максимальному наклону кривой (точка перегиба). См. рис. 4.
5. Концентрация раствора пробы рассчитывается по следующей формуле:

$$R \text{ (mol/L)} = Q \cdot C / m$$

где:

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

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

$c$  = номинальная концентрация титранта ЭДТА

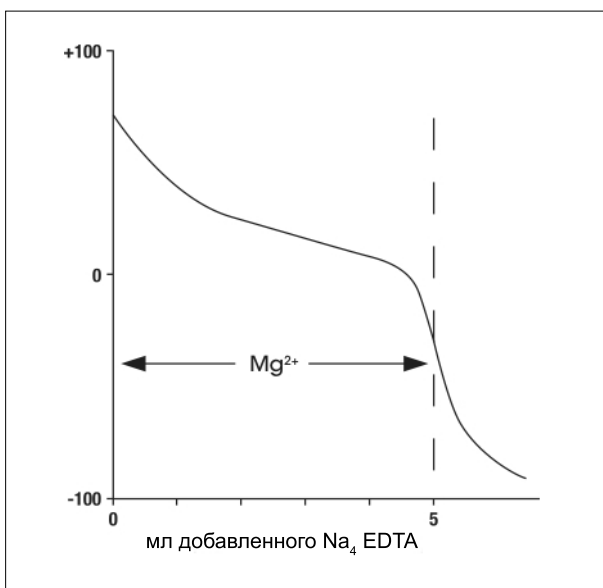
ТИТР = титр титранта ЭДТА

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

$m$  = объем раствора пробы

**Таблица 6.** Реагенты и титранты для индикаторного титрования Комплексонометрическое титрование с использованием твердотельного медь-селективного электрода, Дж. У. Росс и Франт, моль/л. Источник: «Аналитическая химия», 1969 г.

Определяемый ион	Реагент ( $10^{-2}$ моль/л)	Титрант
Барий	Си-ЦДТА	ЦДТА
Кальций	Си-ЭГТА	ЭГТА
Кобальт ( $2^+$ )	Си-ЭДТА	ЭДТА
Магний	Си-ЭДТА	ЭДТА
Марганец ( $2^+$ )	Си-ЭДТА	ЭДТА
Никель	Си-ТЕРА	ТЕРА
Стронций	Си-ЭДТА	ЭДТА
Ванадий	Си-ЭДТА	ЭДТА
Цинк	Си-ТЕРА	ТЕРА



**Рис. 4.** Типичная кривая титрования 100 мл пробы с концентрацией  $10^{-3}$  моль/л  $Mg^{2+}$  (с добавлением Си-ЭДТА в качестве индикатора)



## 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.

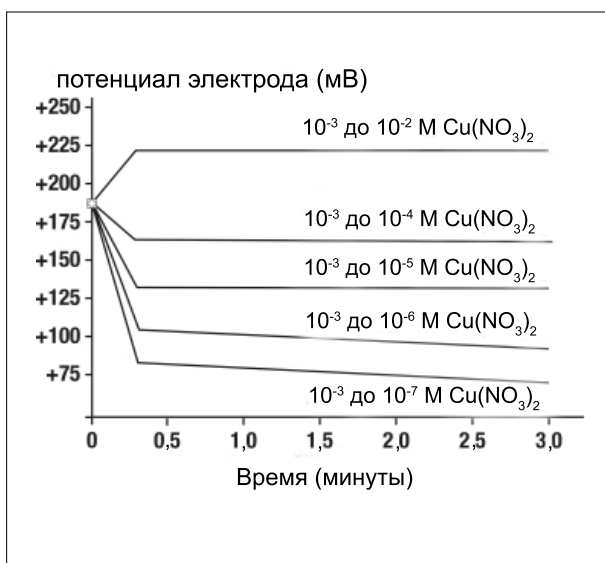


Рис. 5. Типичная реакция электрода на изменение концентрации  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

## 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  $\pm 4\%$ .

## Пределы чувствительности

В нейтральных растворах определение ионов меди возможно начиная с концентраций  $10^{-8}$  моль/л ( $6 \times 10^{-4}$  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 меди стенками контейнера.

## 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 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 (см. с. 41). Теоретические значения крутизны для различных температур приведены в табл. 7. В случае изменения температуры необходимо выполнить процедуры калибровки измерителя и электрода.

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



**Таблица 7.** 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 D, поставляемый в комплекте с электродом, минимизирует диффузный потенциал на жидкостном переходе и обеспечивает достижение оптимальных температурных и временных характеристик электрода.

## Мешающие ионы

Ионы ртути и серебра отравляют чувствительный элемент медь-селективного электрода; присутствие этих ионов в растворах проб не допускается. Воздействие любого из этих ионов в концентрациях, превышающих  $10^{-7}$  моль/л, приведет к необходимости полировки чувствительной поверхности электрода. Ионы железа воздействуют на чувствительный элемент только в концентрациях, превышающих одну десятую концентрации ионов меди (ионы железа можно удалить путем добавления фтористого натрия и приведения pH раствора пробы к уровню 4-6).

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».

В некоторых случаях мешающее воздействие на электрод оказывают хлорид- и бромид-ионы. Мешающее воздействие зависит от соотношения концентраций хлорид- или бромид-ионов и ионов меди в пробе и проявляется только при концентрациях (в молях на литр), превышающих следующие значения:

$$(\text{Cu}^{2+})(\text{Cl})_2 > 1,6 \times 10^{-6}$$

$$(\text{Cu}^{2+})(\text{Br})_2 > 1,3 \times 10^{-12}$$

На рис. 6 штриховкой отмечены уровни концентраций ионов меди и хлорид- либо бромид-ионов, при которых нарушается функционирование электрода.

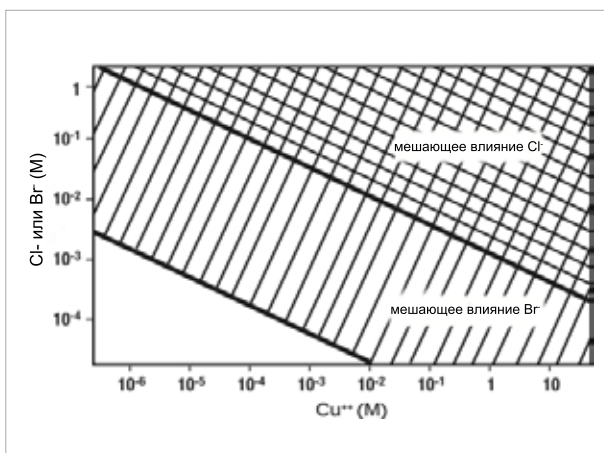


Рис. 6. Мешающее действие хлорид- и бромид-ионов

## Влияние pH

Диапазон измерения концентрации ионов меди ограничивается уровнями pH, при которых образуется нерастворимый гидроксид меди  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Рис. 7 иллюстрирует влияние концентрации ионов  $\text{OH}^-$  в растворах с различным уровнем концентрации ионов меди. В отмеченной штриховкой области концентрация гидроксид-ионов достаточна для осаждения  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , что приводит к снижению концентрации свободных ионов меди в пробе. Как показано на рисунке, чем выше концентрация ионов меди, тем ниже уровень pH, при котором происходит осаждение гидроксида меди. Снижение pH проб и стандартов до уровней менее 6 позволяет избежать осаждения гидроксида.

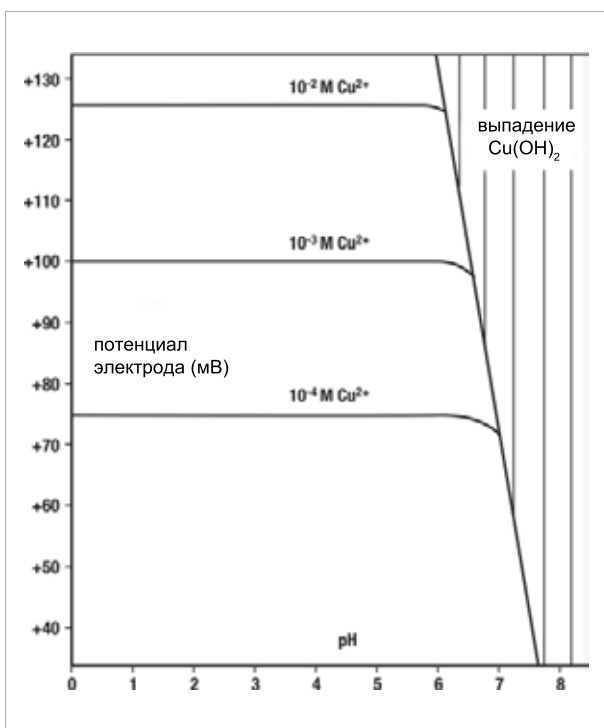


Рис. 7. Осаждение ионов меди гидроксид-ионами

## Комплексообразование

Медь образует комплексы с широким спектром соединений, включая ацетат, аммиак и амины, цитрат, аминокислоты и ЭДТА. Степень комплексообразования зависит от концентрации ионов меди, концентрации комплексообразователей и уровня pH раствора. Поскольку электрод реагирует только на свободные ионы меди, комплексообразование приводит к занижению измеряемых значений концентрации. Для измерения общей концентрации ионов меди при многократно (от 50 до 100 раз) превышающих концентрациях комплексообразователей можно использовать Метод стандартных добавок.

Растворимые соли меди осаждаются сульфидными, фосфатными, гидроксидными и другими ионами. Процесс осаждения зависит от концентрации ионов меди, концентрации осаждающих ионов и уровня pH раствора.

## Теория работы

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

$S$  = крутизна (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 меди в растворе. Активность медь-иона связана с концентрацией свободных ионов меди  $C_f$  через коэффициент активности  $y$ .

$$A = y \cdot C_f$$

Медь-селективный электрод измеряет активность ионов меди аналогично тому, как рН-электрод измеряет активность ионов водорода. Это может оказаться полезным для изучения биологического действия и определения состава соединений меди. Для того чтобы измерить активность ионов меди, стандартным растворам меди присваивают значения активности, а пробы не корректируются относительно уровней ИСЭ или рН. Ниже приводятся расчетные значения активности ионов меди для стандартного раствора азотнокислой меди. В других растворах активность ионов меди будет зависеть от присутствия других ионов.

**Таблица 8.** Значения концентрации и активности ионов меди в стандартных растворах азотнокислой меди при 25°C

Концентрация (моль/л)	Активность (моль/л)
$10^{-1}$	$3,2 \times 10^{-2}$
$5 \times 10^{-2}$	$9,6 \times 10^{-3}$
$10^{-2}$	$5,5 \times 10^{-3}$
$5 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-3}$
$10^{-3}$	$7,9 \times 10^{-4}$
$10^{-4}$	$9,2 \times 10^{-5}$
$10^{-5}$	$10^{-5}$

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 меди, ко всем пробам и стандартным растворам меди добавляют регулятор ионной силы (ISA). В качестве регулятора ионной силы для ионов меди рекомендуется использовать  $\text{NaNO}_3$  в концентрации 5 моль/л. Допускается использовать и другие растворы, которые не содержат ионов, являющихся мешающими по отношению к медь-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 заполняющем растворе должны иметь одинаковую подвижность. Это значит, что скорости, с которыми положительные и отрицательные ионы в заполняющем растворе 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 образцов, соблюдая все рекомендации и сверяясь с разделом **«Контрольный перечень 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.

роверьте 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.

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.

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 медь-селективный электрод perfectION™ comb Cu <sup>2+</sup> с разъемом BNC:	<b>51344712</b>
Комбинированный медь-селективный электрод perfectION™ comb Cu <sup>2+</sup> с разъемом Lemo:	<b>51344812</b>
Электролит Ion Electrolyte D:	<b>51344753</b>
Стандартный раствор меди 1 000 мг/л:	<b>51344774</b>
Корректор ионной силы для твердотельных электродов:	<b>51344760</b>
Съемный конус:	<b>00022986</b>



## 8. Технические характеристики электрода

### Тип диафрагмы

твердотельная

### Диапазон измеряемых концентраций

от  $10^{-8}$  моль/л до 0,1 моль/л  
от  $6,4 \times 10^{-4}$  мг/л до 6 354 мг/л

### Диапазон pH

от 2 до 12

### Диапазон температур

от 0 до 80°C в длительном режиме

### Сопротивление электрода

Менее 1 МОм

### повторяемость

$\pm 4\%$

### 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](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-51710844

Руководство по ионселективным  
электродам perfectION™

perfectION™

комбинированный цианид-  
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	8
Хранение и техническое обслуживание электрода	10
Последовательное разбавление	13
<b>4. Аналитические методы</b>	<b>15</b>
Метод прямой калибровки	16
Метод прямой калибровки с малыми объемами растворов	19
Метод калибровки для измерений в области низких концентраций	22
Метод стандартных добавок	24
<b>5. Характеристики электрода</b>	<b>31</b>
Выходной сигнал электрода	31
Повторяемость	31
Ресурс электрода	31
Влияние температуры	32
Мешающие ионы	33
Пределы чувствительности	34
Комплексообразование	34
Теория работы	35
<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

## **Токсикологическое уведомление**

*Цианистый водород, выделяющийся из кислых растворов цианида, чрезвычайно ядовит при вдыхании и попадании на кожные покровы. Используйте рекомендуемый регулятор ионной силы для поддержания величины рН раствора на уровне выше 10. Если раствор должен иметь кислую реакцию (см. раздел «Комплексообразование»), работать следует под вытяжным шкафом. Растворы цианидов также чрезвычайно ядовиты. Отбор проб следует производить только с помощью резиновой груши. Не допускать попадания в ротовую полость.*

## 1. Введение

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

### **Комбинированный цианид-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 цианид-селективный электрод perfectION™ выпускается в модификациях с разъемом BNC (номер заказа 51344709) и разъемом Lemo (номер заказа 51344809) для подключения к титраторам METTLER TOLEDO.



## 2. Необходимое оборудование

1. Иономер METTLER TOLEDO, например, настольный измеритель SevenMulti™, или портативный измеритель SevenGo pro™, или титратор METTLER TOLEDO, например Тх (Т50, Т70, Т90) из серии Excellence или G20 из серии Compact  
Комбинированные ИСЭ METTLER TOLEDO можно использовать совместно с любым иономером, имеющим разъем типа BNC.
2. Комбинированный цианид-селективный электрод perfectION™
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 В (номер заказа 51344751)
7. Стандартный раствор цианида 1 000 мг/л (номер заказа 51344773)
8. Регулятор ионной силы цианидов (ISA): 10 моль/л (щелочной реагент)  
Регулятор ионной силы приводит уровень pH раствора в пределы рабочего диапазона электрода и обеспечивает выравнивание фоновой ионной силы проб и стандартов.

### 3. Подготовка к измерениям

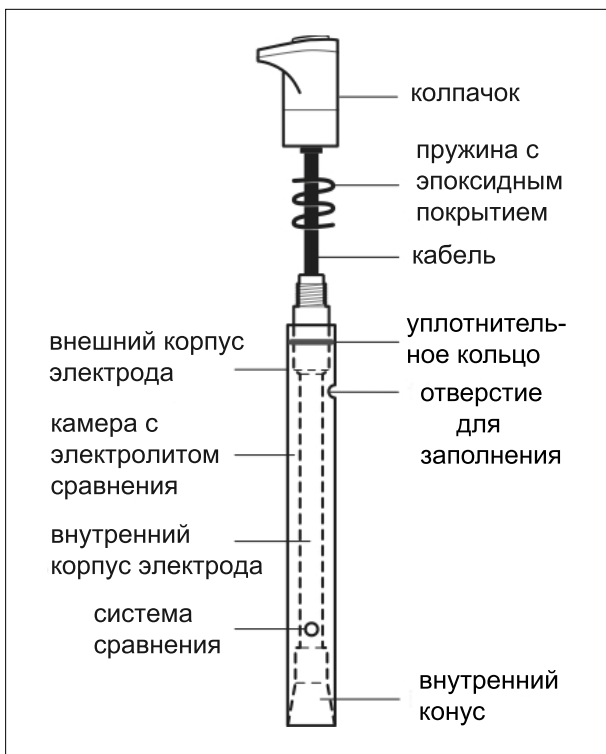
#### Подготовка электрода

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.



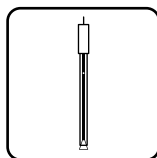
**Рис. 1.** Комбинированный цианидный электрод perfectION™

## Проверка функционирования электрода (крутизна)

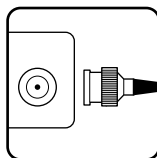
Описанную ниже процедуру можно использовать с большинством моделей измерителей для проверки функционирования электрода.

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.

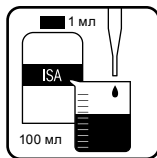
- 
1. Если электрод хранился в сухом состоянии, выполните операции, описанные в разделе **«Подготовка электрода»**.



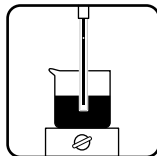
- 
2. Подключите электрод к анализатору, позволяющему измерять потенциал. Включите анализатор в режим измерения потенциала.



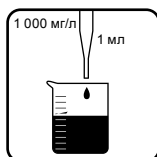
- 
3. Залейте 100 мл дистиллированной воды и 1 мл регулятора ионной силы в стакан емкостью 150 мл. Тщательно перемешайте раствор



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

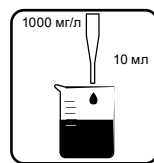


- 
5. Выберите стандартный раствор цианида с концентрацией 0,1 моль/л или 1 000 мг/л. С помощью пипетки введите 1 мл стандарта в стакан и тщательно перемешайте раствор. После установления показаний запишите измеренную величину электродного потенциала в милливольтх.

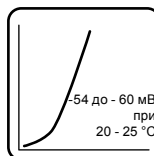




6. С помощью пипетки введите 10 мл того же стандарта в тот же стакан и тщательно перемешайте раствор. После установления показаний запишите измеренную величину электродного потенциала в милливольтях.



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



## Требования к пробам

Корпус цианидного 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.

Цианид-ионы медленно разрушают чувствительный элемент электрода. Измерения в растворах, содержащих цианид-ионы в концентрациях выше 25 мг/л или  $10^{-3}$  моль/л, допускается выполнять только периодически. По возможности следует разбавлять пробы до концентраций цианид-ионов, не превышающих 25 мг/л или  $10^{-3}$  моль/л. В процессе эксплуатации электрода может потребоваться периодическая полировка чувствительного элемента с использованием полировальной ленты. См. раздел «Техническое обслуживание электрода».

Пробы и стандарты должны иметь одну и ту же температуру. Разность температур цианидных растворов в 1°C приведет к возникновению погрешности приблизительно в 2%. Температура пробы не должна превышать 80°C.

Уровень pH проб и стандартов должен превышать 10, чтобы цианид присутствовал в растворе в форме аниона  $CN^-$ , а не в форме молекулы HCN. Поддержание требуемого уровня pH проб и стандартов обеспечивается за счет использования регулятора ионной силы. Перед выполнением измерений во все пробы и стандарты необходимо добавлять регулятор ионной силы.

## Рекомендации по выполнению измерений

Концентрация цианида 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 цианид-иона

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

- 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.
- Для достижения максимальной точности измерений все пробы и стандарты должны иметь одну и ту же температуру.
- Концентрированные пробы (с концентрацией цианид-иона выше 25 мг/л или 10<sup>-3</sup> 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 чувствительной поверхности комбинированного цианидного 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 цианидном растворе 1 мг/л или  $10^{-5}$  моль/л в течение 10 мин.

## **Промывка комбинированного цианид-селективного электрода**

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

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

## Порядок разборки и сборки комбинированного цианидного 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 цианида с концентрацией 100 мг/л:** с помощью пипетки введите 10 мл стандарта 1000 мг/л в мерную колбу емкостью 100 мл. Долейте в колбу деионизированную воду до отметки и тщательно перемешайте.
2. **Для того чтобы приготовить стандартный раствор цианида 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 цианида 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 цианида 100 мг/л из стандартного раствора с концентрацией 260 мг/л:

$C_1$  = 260 мг/л

$V_1$  = неизвестный объем

$C_2$  = 100 мг/л

$V_2$  = 100 мл

$260 \text{ мг/л} * V_1 = 100 \text{ мг/л} * 100 \text{ мл}$

$V_1 = (100 \text{ мг/л} * 100 \text{ мл}) / 260 \text{ мг/л} = 38,5 \text{ мл}$

## 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 цианида в пробе не превышает 0,4 мг/л или  $5 \times 10^{-6}$  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.



## 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.

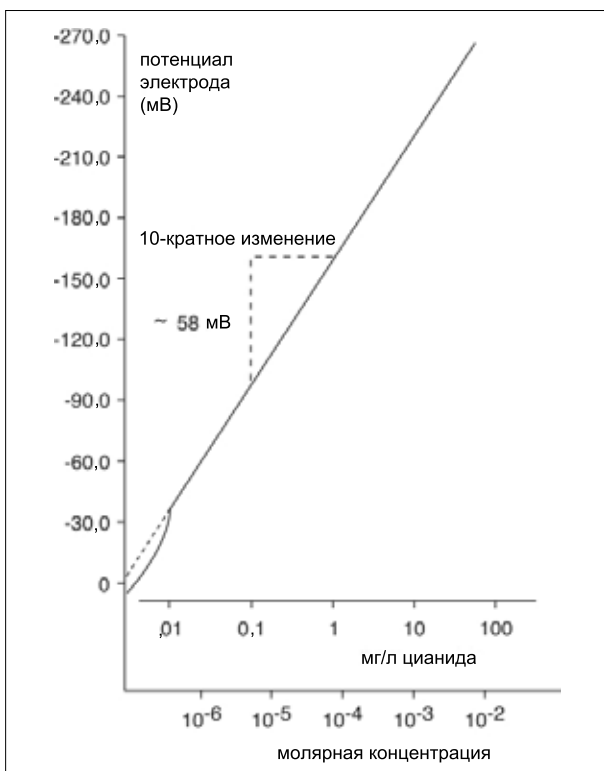


Рис. 2. Типичная кривая прямой калибровки

## Обзор метода прямой калибровки

Описанные ниже процедуры прямого измерения рекомендуется использовать в диапазонах умеренной и высокой концентрации. Концентрация цианида в пробах должна быть выше 0,5 мг/л или  $2 \times 10^{-5}$  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 считать 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 1 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 1 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 1 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 1 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 100:1.*

## 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 1 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 милливольтх и соответствующее значение концентрации.
4. Залейте 100 мл более концентрированного стандарта во второй стакан емкостью 150 мл, добавьте 1 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 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 100 мл пробы в чистый стакан емкостью 150 мл, добавьте 1 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 милливольтх.
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 100:1.

## Метод прямой калибровки с малыми объемами растворов

В процессе решения своих аналитических задач используйте преимущества, которые обеспечивает особая конструкция комбинированного цианид-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 цианидов и регулятора ионной силы. Этот метод удобен также при выполнении измерений в полевых условиях, поскольку комбинированный цианидный электрод исключает необходимость использования отдельного электрода сравнения. Концентрация цианидов в пробах должна быть выше 1 мг/л или  $3,84 \times 10^{-5}$  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 20 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 100:1.
- 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 комбинированный цианид-селективный 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 иономер

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

1. Залейте 20 мл наименее концентрированного стандарта в стакан емкостью 50 мл, добавьте 0,2 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 20 мл более концентрированного стандарта во второй стакан емкостью 50 мл, добавьте 0,2 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 20 мл пробы в чистый стакан емкостью 50 мл, добавьте 0,2 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 100:1.

### **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 20 мл наименее концентрированного стандарта в стакан емкостью 50 мл, добавьте 0,2 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 милливольтх и соответствующее значение концентрации.
4. Залейте 20 мл более концентрированного стандарта во второй стакан емкостью 50 мл, добавьте 0,2 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 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 20 мл пробы в чистый стакан емкостью 50 мл, добавьте 0,2 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 милливольтх.
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 100:1.

## Метод калибровки для измерений в области низких концентраций

Этот метод предназначен для измерения в растворах с концентрацией цианида, не превышающей 0,5 мг/л ( $2 \times 10^{-5}$  моль/л). Для растворов с низкой концентрацией цианида, но высокой общей ионной силой (0,1 моль/л и выше), следует использовать этот же метод, приготовив калибровочные растворы с фоновым составом, аналогичным составу измеряемых проб. Для получения более точных результатов при еще меньших концентрациях предпочтителен метод индикаторного электрода с использованием серебряно-сульфидного электрода perfectION™ с разъемом BNC (номер заказа 51344700) или разъемом Lemo (номер заказа 51344800).

Для получения точных результатов измерений необходимо обеспечить соблюдение следующих условий:

- Подготовьте не менее трех калибровочных стандартов, охватывающих весь диапазон ожидаемых концентраций в измеряемых пробах.
- Для измерений в нижнем диапазоне концентраций цианида 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. Используйте стандарт с концентрацией цианида 10 мг/л или  $10^{-3}$  моль/л. Для того чтобы приготовить стандартный раствор цианида с концентрацией 10 мг/л: с помощью пипетки введите 1 мл стандарта 1000 мг/л в мерную колбу емкостью 100 мл. Долейте в колбу дистиллированную воду до отметки и тщательно перемешайте раствор.



## Порядок калибровки и измерения в области низких концентраций

1. Залейте 100 мл дистиллированной воды и 1 мл 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 цианида с концентрацией 10 мг/л или  $10^{-3}$  моль/л. Запишите установившиеся показания в милливольтгах после введения каждой порции стандарта.
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 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 милливольтгах.
7. По калибровочной кривой для нижнего диапазона концентраций определите концентрацию цианида 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 регулятора ионной силы

Шаг	Емкость пипетки	Добавляемый объем	Концентрация (мг/л)
1	1 мл	0,1 мл	0,01
2	1 мл	0,4 мл	0,05
3	1 мл	0,8 мл	0,13
4	2 мл	2,0 мл	0,32

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

## Метод стандартных добавок

Метод стандартных добавок удобен для измерения проб с концентрациями, соответствующими линейному участку характеристики электрода (выше 0,5 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 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 1 мл регулятора ионной силы на каждые 100 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 100:1. 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 цианида 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 1 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 1 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:

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

$C_{\text{стандарт}}$  = 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)	101
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	Кэффициент объема раствора	=C3/C2
13	Степенной член	=10л (C11/C8)
14	Кэффициент 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 ( $\epsilon$  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

ΔE	Отношение концентраций Q			
	-57,2	-58,2	-59,2	-60,1
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	0,1066
14,8	0,1008	0,1029	0,1050	0,1069
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	0,071 1	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

$\Delta E$	Отношение концентраций Q			
	-57,2	-58,2	-59,2	-60,1
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
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



## 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.

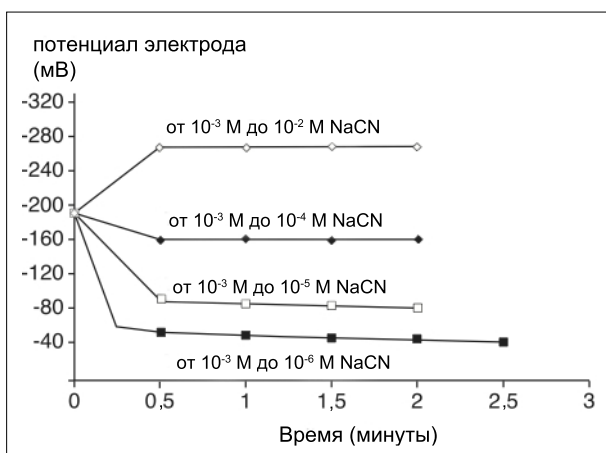


Рис. 3. Типичная реакция электрода на изменение концентрации NaCN

### 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  $\pm 2\%$ .

### Ресурс электрода

Поскольку цианид-ионы разрушают чувствительный элемент, воздействие высоких концентраций цианидов отрицательно влияет на срок службы электрода. Измерения в растворах, содержащих цианид-ионы в концентрациях выше  $10^{-3}$  моль/л, допускается выполнять только периодически.

## 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%. 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  $80^\circ\text{C}$  при условии достижения теплового равновесия.

Если измерения выполняются при температурах, существенно отличающихся от комнатной, калибровочные стандарты и пробы должны иметь одинаковую температуру. Измерения в растворах с температурой выше  $80^\circ\text{C}$  допускается выполнять только периодически.

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

Температура ( $^\circ\text{C}$ )	Крутизна (мВ)
0	-54,2
10	-56,2
20	-58,2
25	-59,2
30	-60,1
40	-62,1
50	-64,1

## Мешающие ионы

Указанные в **табл. 7** ионы образуют нерастворимые соли; слой соли, выпадающей на поверхности чувствительного элемента при достаточно высоких концентрациях этих ионов в растворе, может приводить к нарушению функционирования электрода. Кроме того, не допускается погружать электрод в сильные восстанавливающие растворы, например, фотографический проявитель — это может привести к образованию металлического слоя на поверхности чувствительного элемента. Для восстановления характеристик электрода в случае загрязнения поверхности чувствительного элемента ее следует отполировать с помощью полировальной ленты.

В **табл. 7** максимально допустимые концентрации наиболее распространенных мешающих ионов указаны относительно концентрации цианид-ионов в пробе. Превышение максимально допустимой относительной концентрации приведет к нарушению функционирования электрода. Присутствие мешающих ионов в меньших концентрациях не оказывает отрицательного воздействия ни на точность измерений, ни на состояние поверхности чувствительного элемента.

**Таблица 7.** Мешающие ионы цианидного электрода

Мешающие ионы	Максимальная относительная концентрация (моль/л)	Максимальная относительная концентрация (мг/л)
Cl <sup>-</sup>	10 <sup>6</sup>	1,4 x 10 <sup>6</sup>
(мг/л)	0,1	0,49
Br	5 x 10 <sup>3</sup>	1,5 x 10 <sup>4</sup>
S <sup>2-</sup>	Присутствие не допускается	Присутствие не допускается

### Пример

Какова максимально допустимая концентрация йодид-иона в пробе с концентрацией цианид-иона 10<sup>-4</sup> моль/л? Согласно табл. 7, максимальная относительная концентрация составляет:

$$[I^-] / [CN^-] = 0,1.$$

$$[I^-] = 0,1 * [CN^-] = 0,1 * 10^{-4} = 10^{-5} \text{ моль/л}$$

## Пределы чувствительности

Электрод чувствителен к цианид-иону в диапазоне концентраций от  $8 \times 10^{-6}$  до  $10^{-2}$  моль/л, но, поскольку цианиды разрушают поверхность чувствительного элемента, измерения при концентрациях свыше  $10^{-3}$  моль/л допускается выполнять только периодически.

Нижний предел чувствительности определяется очень незначительной растворимостью чувствительного элемента в воде. При низких уровнях концентрации электрод реагирует как на цианид-ионы, так и на ионы, образующиеся в результате растворения чувствительного элемента. Несовпадение реальных характеристик электрода (сплошная линия) с теоретической линейной характеристикой объясняется реакцией электрода на ионы, образующиеся в результате растворения чувствительного элемента. Для обнаружения цианидов в низких концентрациях следует соблюдать особые меры предосторожности. Используйте пластиковые лабораторные принадлежности. Закрывайте стаканы с растворами пленкой Parafilm. Для получения наилучших результатов измерений перед считыванием показаний следует выждать более длительное время.

## Комплексообразование

Электрод обладает высокой избирательностью по отношению к цианидам и обнаруживает не только свободные цианид-ионы, но также и цианид в составе некоторых слабых комплексных соединений металлов. В последнем случае чувствительность электрода зависит от устойчивости цианидного комплекса металла. Например, для цианидных комплексов цинка или кадмия, при концентрации раствора в диапазоне от  $10^{-2}$  до  $10^{-5}$  моль/л цианида, электрод будет регистрировать общее содержание цианида, независимо от содержания ионов цинка или кадмия в растворе. Для более прочных комплексов, например, меди, серебра или золота, регистрируются только свободные цианид-ионы.

Ионы многих металлов, например, меди и никеля образуют прочные комплексы с цианидом. Для расщепления комплексов можно использовать ЭДТА.

1. Для проб с концентрациями цианида ниже 10 мг/л (приблизительно  $10^{-3}$  моль/л) следует довести уровень pH до 4 с помощью уксусной кислоты, а затем добавить тетранатрий ЭДТА до уровня 0,02 моль/л (0,76 г  $\text{Na}_4\text{EDTA}$  на 100 мл пробы). Более концентрированные пробы перед этой процедурой следует предварительно разбавить.
2. Для ускорения распада комплексов нагревайте раствор под вытяжным шкафом до температуры приблизительно  $50^\circ\text{C}$  в течение пяти минут. Охладите раствор до комнатной температуры.
3. Добавьте регулятор ионной силы, чтобы повысить уровень pH до 13. Комплексы металлов с ЭДТА распадаются очень медленно, поэтому цианид-ионы остаются в свободном состоянии в течение времени, достаточного для проведения измерений.

## Теория работы

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

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

$$S = (2.3 RT) / nF$$

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

$n$  = заряд иона

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

$$A = y * C_f$$

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 цианидов, во всем пробам и стандартным растворам цианидов добавляют регулятор ионной силы (ISA). В качестве регулятора ионной силы для растворов цианидов рекомендуется использовать NaOH в концентрации 10 моль/л. Допускается использовать и другие растворы, которые не содержат ионов, являющихся мешающими по отношению к цианид-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 refection™ 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 цианид-селективный электрод perfectION™ comb CN <sup>-</sup> с разъемом BNC:	<b>51344709</b>
Комбинированный цианид-селективный электрод perfectION™ comb CN <sup>-</sup> с разъемом Lemo:	<b>51344809</b>
Электролит Ion Electrolyte B:	<b>51344751</b>
Стандартный раствор цианида 1000 мг/л:	<b>51344773</b>
Съемный конус:	<b>00022986</b>



## 8. Технические характеристики электрода

### Тип диафрагмы

твердотельная

### Диапазон измеряемых концентраций

от  $8 \times 10^{-6}$  моль/л до  $10^{-2}$  моль/л

от 0,2 мг/л до 260 мг/л

### Диапазон pH

от 0 до 14

(настоятельно рекомендуется поддерживать уровень pH проб в диапазоне от 10 до 14)

### Диапазон температур

от 0 до 80°C

### Сопротивление электрода

Менее 30 МОм

### Повторяемость

± 2%

### Минимальный объем пробы

5 мл в стакане емкостью 50 мл

### Размеры

Диаметр корпуса: 13 мм

Диаметр колпачка: 16 мм

Длина кабеля: 1,2 м

\* Технические характеристики могут быть изменены без уведомления

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

Для получения дополнительной информации

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

Возможны технические изменения  
©04/2011 Mettler-Toledo AG  
Издано в Швейцарии 1001/2.12  
ME-51710845



**Руководство по ионселективным  
электродам perfectION™**

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



**METTLER TOLEDO**



## Оглавление

<b>1. Введение</b>	<b>1</b>
<b>2. Необходимое оборудование</b>	<b>2</b>
<b>3. Подготовка к измерениям</b>	<b>4</b>
Подготовка электрода	4
Проверка функционирования электрода (крутизна)	6
Требования к пробам	7
Рекомендации по выполнению измерений	8
Хранение и техническое обслуживание электрода	10
Последовательное разбавление	13
<b>4. Аналитические методы</b>	<b>14</b>
Метод прямой калибровки	16
Метод калибровки для измерений в области низких концентраций	20
Метод стандартных добавок	22
Титриметрические методы	28
Фторид в кислых растворах	30
Фторид в основных растворах	32
<b>5. Характеристики электрода</b>	<b>34</b>
Выходной сигнал электрода	34
Повторяемость	35
Пределы чувствительности	35
Влияние температуры	36
Мешающие ионы	37
Влияние pH	38
Комплексообразование	39
Теория работы	39
<b>6. Устранение неисправностей</b>	<b>42</b>
Перечень контрольных операций при поиске неисправностей	44
<b>7. Информация для заказа</b>	<b>45</b>
<b>8. Технические характеристики электрода</b>	<b>47</b>



## 1. Введение

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

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

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

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

## 2. Необходимое оборудование

1. Иономер, например, настольный измеритель SevenMulti™ METTLER TOLEDO, или портативный измеритель SevenGo pro™, или титратор METTLER TOLEDO, например Тх (Т50, Т70, Т90) из серии Excellence или G20 из серии Compact.  
Комбинированные ИСЭ METTLER TOLEDO можно использовать совместно с любым иономером, имеющим разъем типа BNC.
2. Комбинированный фтор-селективный электрод perfectION™
3. Мешалка
4. Мерные колбы, мерные цилиндры, стаканы и пипетки.  
При работе с фтористыми соединениями рекомендуется использовать только пластиковые лабораторные принадлежности.
5. Дистиллированная или деионизированная вода
6. Раствор для заполнения электрода сравнения Ion Electrolyte A (номер заказа 51344750)
7. Стандартный фторидный раствор 1000 мг/л (номер заказа 51344775)
8. Буфер-регулятор общей ионной силы (TISAB), который обеспечивает выравнивание фоновой ионной силы, высвобождает фторид-ионы из комплексов и регулирует уровень pH раствора.

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

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

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

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

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

## **TISAB IV**

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

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

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

### 3. Подготовка к измерениям

#### Подготовка электрода

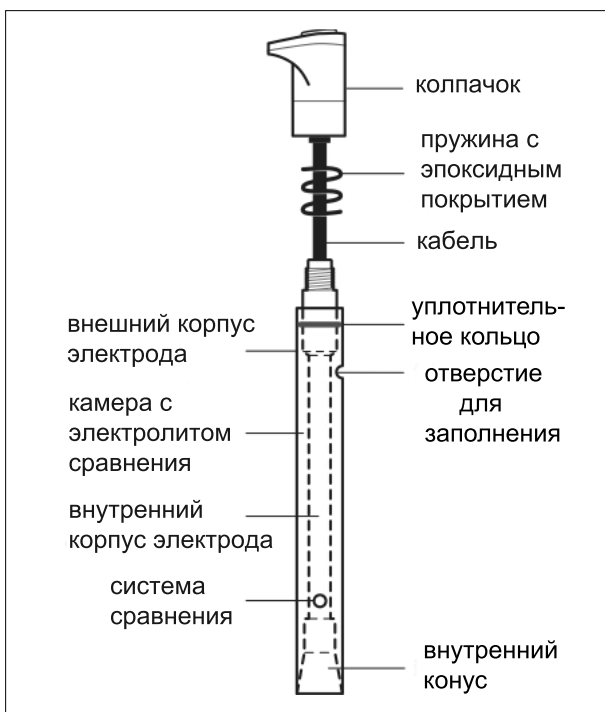
Снимите защитный транспортировочный колпачок с чувствительного элемента. Сохраните защитный колпачок. Залейте в электрод электролит Ion Electrolyte A.

Заливка электролита:

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

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





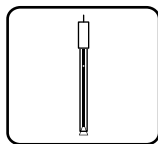
**Рис. 1.** Комбинированный фтор-селективный электрод *perfectION™*

## Проверка функционирования электрода (крутизна)

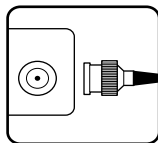
Описанную ниже процедуру можно использовать с большинством моделей измерителей для проверки функционирования электрода.

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

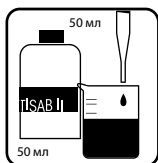
1. Если электрод хранился в сухом состоянии, выполните операции, описанные в разделе «**Подготовка электрода**».



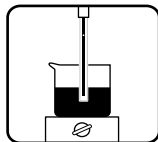
2. Подключите электрод к анализатору, позволяющему измерять потенциал. Включите анализатор в режим измерения потенциала.



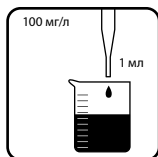
3. Залейте 50 мл дистиллированной воды и 50 мл TISAB II в стакан емкостью 150 мл. Тщательно перемешайте раствор. Если используется TISAB III, залейте 90 мл дистиллированной воды и 10 мл TISAB III в стакан емкостью 150 мл. Тщательно перемешайте раствор.



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



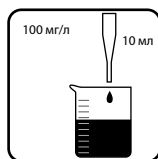
5. Выберите стандартный фторидный раствор с концентрацией 0,1 моль/л или 100 мг/л. С помощью пипетки введите 1 мл стандарта в стакан и тщательно перемешайте раствор. После установления показаний запишите



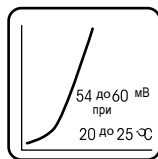
измеренную величину электродного потенциала в милливольтгах.

---

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



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



## Требования к пробам

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

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

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

## Рекомендации по выполнению измерений

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

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

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

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

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

## **Хранение и техническое обслуживание электрода**

### **Хранение электрода**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## Порядок разборки и сборки комбинированного фтор-селективного электрода

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

1. Наклоните электрод, чтобы электролит смочил кольцевое уплотнение на корпусе электрода. Удерживая электрод одной рукой за корпус, нажмите большим пальцем на колпачок электрода, чтобы слить весь электролит.
2. Отверните колпачок, вращая его против часовой стрелки, затем сдвиньте колпачок и пружину вниз по кабелю электрода.
3. Удерживая наружный корпус электрода одной рукой, с усилием нажмите большим и указательным пальцами на резьбовую часть, чтобы отсоединить внутренний корпус от наружного.
4. Захватите внутренний конус чистой безворсовой салфеткой и, осторожно поворачивая из стороны в сторону, извлеките его из наружного корпуса. Не прикасайтесь к грануле, установленной над конусом, чтобы не повредить ее. Промойте дистиллированной водой наружную поверхность внутреннего корпуса электрода и наружный корпус целиком. Просушите все элементы на воздухе.
5. Смочите кольцевое уплотнение на корпусе электрода каплей электролита. Вставьте внутренний корпус электрода резьбовой частью вперед в наружный корпус со стороны, имеющей конусную фаску и притертую поверхность.
6. Осторожно поворачивая из стороны в сторону внутренний корпус, введите его в наружный корпус таким образом, чтобы торцы обоих корпусов оказались заподлицо.
7. Установите пружину на корпус электрода и заверните колпачок. Залейте в электрод электролит.

## Последовательное разбавление

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



стандарт и так далее — до получения требуемого ряда стандартных растворов.

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

Для приготовления стандартов с другими значениями концентрации используйте следующую формулу:

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2$$

$C_1$  = концентрация исходного стандарта

$V_1$  = объем исходного стандарта

$C_2$  = концентрация стандарта после разбавления

$V_2$  = объем стандарта после разбавления

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

$C_1$  = 100 мг/л

$V_1$  = неизвестный объем

$C_2$  = 100 мг/л

$V_2$  = 100 мл

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

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

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

## 4. Аналитические методы

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

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

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

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

определяемым ионом пробы в ходе реакции с известной стехиометрией.

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

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

## Метод прямой калибровки

### Типичная кривая прямой калибровк

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

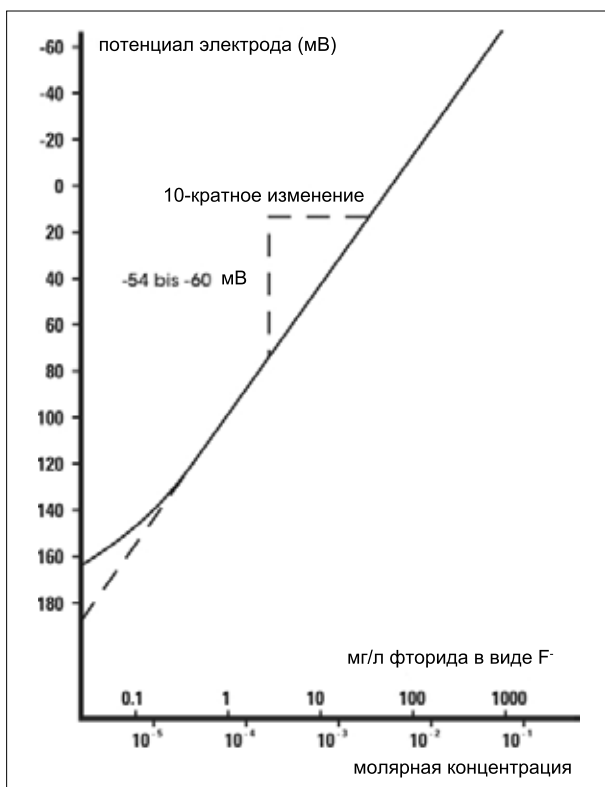


Рис. 2. Типичная кривая прямой калибровки

## Подготовка к проведению прямой калибровк

1. Подготовьте электрод согласно указаниям раздела **«Подготовка электрода»**.
2. Подключите электрод к анализатору.
3. Подготовьте не менее двух стандартов, различающихся по концентрации на порядок и охватывающих весь диапазон ожидаемых концентраций в измеряемых пробах. При подготовке стандартов можно использовать любые единицы измерения концентрации, требуемые по условиям измерений. Указания по подготовке стандартов см. в разделе **«Последовательное разбавление»**. Все пробы и стандарты должны иметь одну и ту же температуру. Сведения о зависимости характеристик электрода от температуры см. в разделе «Влияние температуры».

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

## Порядок выполнения прямой калибровки с использованием иономера

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

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

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

## Порядок выполнения прямой калибровки с использованием измерителя потенциала

1. Включите анализатор в режим измерения потенциала.
2. Отмерьте 50 мл наименее концентрированного стандарта и 50 мл TISAB II, затем слейте растворы в стакан емкостью 150 мл. Тщательно перемешайте раствор.
3. Ополосните электрод деионизированной водой, тщательно просушите салфеткой и поместите в стакан с наименее концентрированным стандартом. После установления показаний запишите результат измерения в милливольтх и соответствующее значение концентрации.
4. Отмерьте 50 мл более концентрированного стандарта и 50 мл TISAB II, затем слейте растворы во второй стакан емкостью 150 мл. Тщательно перемешайте раствор.
5. Ополосните электрод деионизированной водой, тщательно просушите салфеткой и поместите в стакан с более концентрированным стандартом. После установления показаний запишите результат измерения в милливольтх и соответствующее значение концентрации.
6. Постройте калибровочную кривую на бумаге с полулогарифмической сеткой, откладывая измеренные значения электродных потенциалов в линейном масштабе от оси концентраций, имеющей логарифмический масштаб.
7. Отмерьте 50 мл пробы и 50 мл TISAB II, затем слейте растворы в чистый стакан емкостью 150 мл. Тщательно перемешайте раствор.
8. Ополосните электрод деионизированной водой, тщательно просушите салфеткой и поместите в стакан. После установления показаний запишите измеренную величину потенциала в милливольтх.
9. По калибровочной кривой, построенной на шаге 6, определите неизвестную величину концентрации пробы.

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

## Метод калибровки для измерений в области низких концентраций

Этот метод предназначен для измерения в растворах с низкой ионной силой и концентрацией фторид-ионов менее  $2 \times 10^{-5}$  моль/л (0,38 мг/л), не содержащих комплексообразователей. Для растворов с низкой концентрацией фторида, но высокой общей ионной силой следует использовать этот же метод, приготовив калибровочные растворы с фоновым составом, аналогичным составу измеряемых проб. Для получения точных результатов измерений необходимо обеспечить соблюдение следующих условий:

- Необходимо предусмотреть достаточное время для установления сигнала электрода. Время установления при измерениях в нижнем диапазоне концентраций увеличивается.
- Перемешивание всех стандартов и проб следует выполнять с одинаковой интенсивностью.
- Для добавления к стандартам и пробам всегда используйте раствор TISAB, предназначенный для измерений в области низких концентраций.



## Подготовка к проведению калибровки в области низких концентраций

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

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

## Процедуры калибровки и измерения в области низких концентраций

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

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

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

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

## Метод стандартных добавок

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

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

## Подготовка к измерениям с использованием метода стандартных добавок

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

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

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

\* Наиболее удобный для работы объем

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

1. Включите анализатор в режим измерения методом стандартных добавок. дополнительные сведения см. в руководстве по эксплуатации измерительного прибора.
2. Отмерьте 50 мл пробы и 50 мл TISAB II или 5 мл TISAB III, затем слейте растворы в стакан. Ополосните электрод деионизированной водой и поместите в стакан с пробой. Тщательно перемешайте раствор.
3. После установления показаний выполните необходимые операции с измерителем согласно указаниям руководства по эксплуатации.
4. С помощью пипетки введите требуемое количество стандартного раствора в стакан с пробой. Тщательно перемешайте раствор.
5. После установления показаний запишите измеренную величину концентрации раствора пробы

## Порядок измерения методом стандартных добавок с использованием измерителя потенциала

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

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

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

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

$Q$  = значение из табл. 4

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

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

$\Delta E = E_2 - E_1$

$S$  = крутизна электрода

$p$  = объем стандарта/объем пробы

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

ΔE	Отношение концентраций Q			
	Одновалентный ион	-57.2	-58.2	-59.2
5,0	0,2894	0,2933	0,2972	0,3011
5,2	0,2806	0,2844	0,2883	0,2921
5,4	0,2722	0,2760	0,2798	0,2835
5,6	0,2642	0,2680	0,2717	0,2754
5,8	0,2567	0,2604	0,2640	0,2677
6,0	0,2495	0,2531	0,2567	0,2603
6,2	0,2436	0,2462	0,2498	0,2533
6,4	0,2361	0,2396	0,2431	0,2466
6,6	0,2298	0,2333	0,2368	0,2402
6,8	0,2239	0,2273	0,2307	0,2341
7,0	0,2181	0,2215	0,2249	0,2282
7,2	0,2127	0,2160	0,2193	0,2226
7,4	0,2074	0,2107	0,2140	0,2172
7,6	0,2024	0,2056	0,2088	0,2120
7,8	0,1975	0,2007	0,2039	0,2073
8,0	0,1929	0,1961	0,1992	0,2023
8,2	0,1884	0,1915	0,1946	0,1977
8,4	0,1841	0,1872	0,1902	0,1933
8,6	0,1800	0,1830	0,1860	0,1890
8,8	0,1760	0,1790	0,1820	0,1849
9,0	0,1722	0,1751	0,1780	0,1809
9,2	0,1685	0,1714	0,1742	0,1771
9,4	0,1649	0,1677	0,1706	0,1734
9,6	0,1614	0,1642	0,1671	0,1698
9,8	0,1581	0,1609	0,1636	0,1664
10,0	0,1548	0,1576	0,1603	0,1631
10,2	0,1517	0,1544	0,1571	0,1598
10,4	0,1487	0,1514	0,1540	0,1567
10,6	0,1458	0,1484	0,1510	0,1537
10,8	0,1429	0,1455	0,1481	0,1507
11,0	0,1402	0,1427	0,1453	0,1479
11,2	0,1375	0,1400	0,1426	0,1451
11,4	0,1349	0,1374	0,1399	0,1424
11,6	0,1324	0,1349	0,1373	0,1398
11,8	0,1299	0,1324	0,1348	0,1373
12,0	0,1276	0,1300	0,1324	0,1348
12,2	0,1253	0,1277	0,1301	0,1324
12,4	0,1230	0,1254	0,1278	0,1301
12,6	0,1208	0,1232	0,1255	0,1278
12,8	0,1187	0,1210	0,1233	0,1256
13,0	0,1167	0,1189	0,1212	0,1235
13,2	0,1146	0,1169	0,1192	0,1214
13,4	0,1127	0,1149	0,1172	0,1194
13,6	0,1108	0,1130	0,1152	0,1174
13,8	0,1089	0,1111	0,1133	0,1155
14,0	0,1071	0,1093	0,1114	0,1136
14,2	0,1053	0,1075	0,1096	0,1118
14,4	0,1036	0,1057	0,1079	0,1100
14,6	0,1019	0,1040	0,1061	0,1082
14,8	0,1003	0,1024	0,1045	0,1065
15,0	0,0987	0,1008	0,1028	0,1048
15,5	0,0949	0,0969	0,0989	0,1009
16,0	0,0913	0,0932	0,0951	0,0971
16,5	0,0878	0,0897	0,0916	0,0935
17,0	0,0846	0,0865	0,0883	0,0901

<b>ΔE</b>	<b>Отношение концентраций Q</b>			
	<b>Одновалентный ион</b>	<b>-57,2</b>	<b>-58,2</b>	<b>-59,2</b>
17,5	0,0815	0,0833	0,0852	0,0870
18,0	0,0786	0,0804	0,0822	0,0839
18,5	0,0759	0,0776	0,0793	0,0810
19,0	0,0733	0,0749	0,0766	0,0783
19,5	0,0708	0,0724	0,0740	0,0757
20,0	0,0684	0,0700	0,0716	0,0732
20,5	0,0661	0,0677	0,0693	0,0708
21,0	0,0640	0,0655	0,0670	0,0686
21,5	0,0619	0,0634	0,0649	0,0664
22,0	0,0599	0,0614	0,0629	0,0643
22,5	0,0580	0,0595	0,0609	0,0624
23,0	0,0562	0,0576	0,0590	0,0605
23,5	0,0545	0,0559	0,0573	0,0586
24,0	0,0528	0,0542	0,0555	0,0569
24,5	0,0512	0,0526	0,0539	0,055
25,0	0,0497	0,0510	0,0523	0,0536
25,5	0,0482	0,0495	0,0508	0,0521
26,0	0,0468	0,0481	0,0493	0,0506
26,5	0,0455	0,0467	0,0479	0,0491
27,0	0,0442	0,0454	0,0466	0,0478
27,5	0,0429	0,0441	0,0453	0,0464
28,0	0,0417	0,0428	0,0440	0,0452
28,5	0,0405	0,0417	0,0428	0,0439
29,0	0,0394	0,0405	0,0416	0,0427
29,5	0,0383	0,0394	0,0405	0,0416
30,0	0,0373	0,0383	0,0394	0,0405
31,0	0,0353	0,0363	0,0373	0,0384
32,0	0,0334	0,0344	0,0354	0,0364
33,0	0,0317	0,0326	0,0336	0,0346
34,0	0,0300	0,0310	0,0319	0,0328
35,0	0,0285	0,0294	0,0303	0,0312
36,0	0,0271	0,0280	0,0288	0,0297
37,0	0,0257	0,0266	0,0274	0,0283
38,0	0,0245	0,0253	0,0261	0,0269
39,0	0,0233	0,0241	0,0249	0,0257
40,0	0,0222	0,0229	0,0237	0,0245
41,0	0,0211	0,0218	0,0226	0,0233
42,0	0,0201	0,0208	0,0215	0,0223
43,0	0,0192	0,0199	0,0205	0,0212
44,0	0,0183	0,0189	0,0196	0,0203
45,0	0,0174	0,0181	0,0187	0,0194
46,0	0,0166	0,0172	0,0179	0,0185
47,0	0,0159	0,0165	0,0171	0,0177
48,0	0,0151	0,0157	0,0163	0,0169
49,0	0,0145	0,0150	0,0156	0,0162
50,0	0,0138	0,0144	0,0149	0,01551
51,0	0,0132	0,0137	0,0143	0,0148
52,0	0,0126	0,0131	0,0136	0,0142
53,0	0,0120	0,0125	0,0131	0,0136
54,0	0,0115	0,0120	0,0125	0,0130
55,0	0,0110	0,0115	0,0120	0,0124
56,0	0,0105	0,0110	0,0115	0,0119
57,0	0,0101	0,0105	0,0110	0,0114
58,0	0,0096	0,0101	0,0105	0,0109
59,0	0,0092	0,0096	0,0101	0,0105
60,0	0,0088	0,0092	0,0096	0,0101

## Титриметрические методы

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

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

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

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



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

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

где:

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

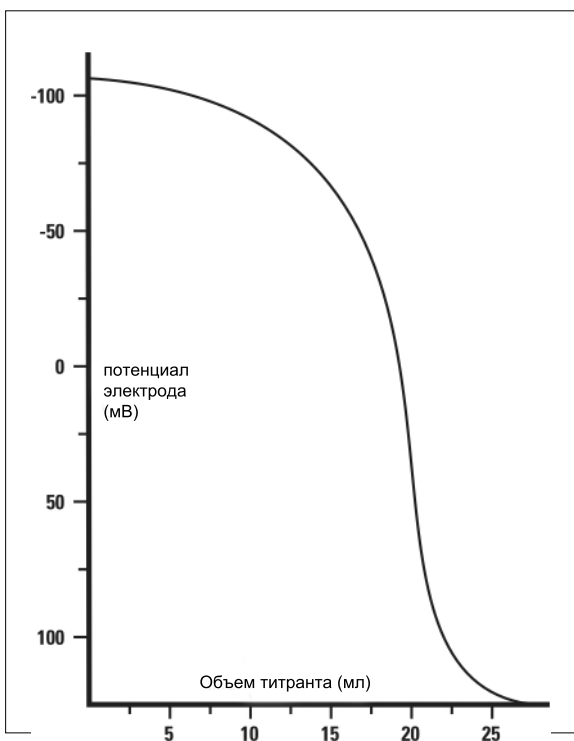
$V_{EQ}$  = объем титранта в точке эквивалентности

$c$  = номинальная концентрация титрующего раствора нитрата лантана

ТИТР = титр титрующего раствора нитрата лантана

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

$m$  = объем раствора пробы



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

## Фторид в кислых растворах

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

## Порядок измерения:

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

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

## Фторид в основных растворах

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

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

## Порядок измерения:

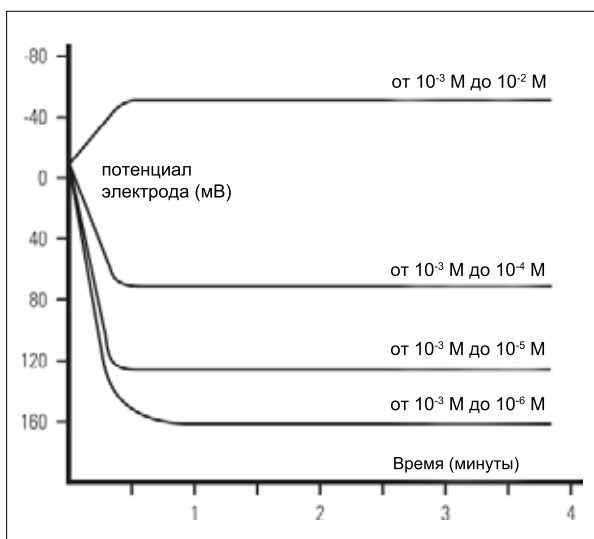
1. Приготовьте буферный раствор уксуснокислого калия с концентрацией 4,0 моль/л, для чего разведите две части уксусной кислоты ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) концентрацией 6,0 моль/л одной частью воды на водяной бане. Непрерывно помешивая, медленно добавляйте в раствор уксусной кислоты 50% раствор КОН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

## 5. Характеристики электрода

### Выходной сигнал электрода

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

Время установления сигнала электрода (время, за которое потенциал электрода достигает 99% от установившегося значения) варьирует от нескольких секунд в концентрированных растворах до нескольких минут вблизи предела чувствительности. См. рис. 4.



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

## **Повторяемость**

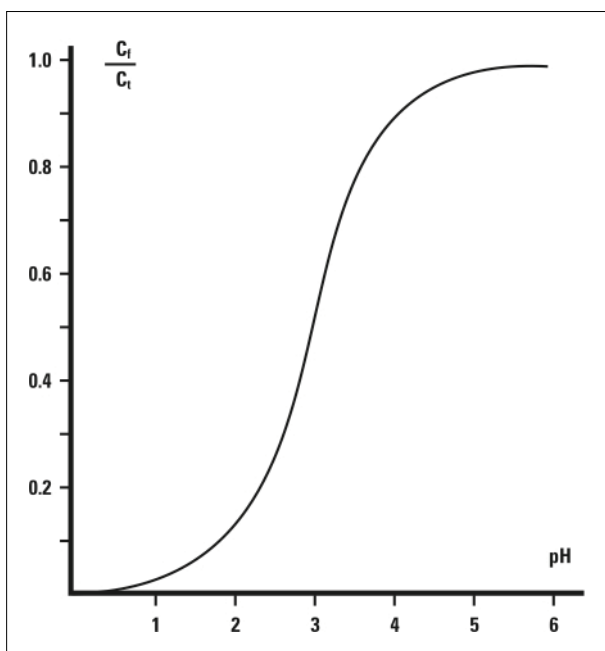
Повторяемость ограничивается такими факторами, как колебания температуры, дрейф и шумы. В пределах рабочего диапазона электрода повторяемость не зависит от концентрации. При ежечасной калибровке электрода можно получить повторяемость измерений на уровне  $\pm 2\%$ .

## **Пределы чувствительности**

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

## Влияние температуры

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



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



Электрод может работать в диапазоне температур от 0 до 100°C при условии достижения теплового равновесия. Если измерения выполняются при температурах, существенно отличающихся от комнатной, для достижения теплового равновесия в системе может потребоваться до одного часа. Измерения в растворах с температурой свыше 80°C допускается выполнять только периодически.

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

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

## Мешающие ионы

Реакция фтор-селективного электрода на фторид-ионы не зависит от присутствия большинства катионов и анионов. Анионы, наиболее часто ассоциируемые с фторид-ионом, например, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> и ацетат не нарушают функционирование электрода. Ион OH<sup>-</sup> является мешающим ионом, см. раздел «Влияние pH». Некоторые анионы, например, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> или PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> усиливая основную реакцию проб, тем самым усиливают мешающее действие иона OH<sup>-</sup>, но сами по себе не являются мешающими ионами.

## Влияние pH

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

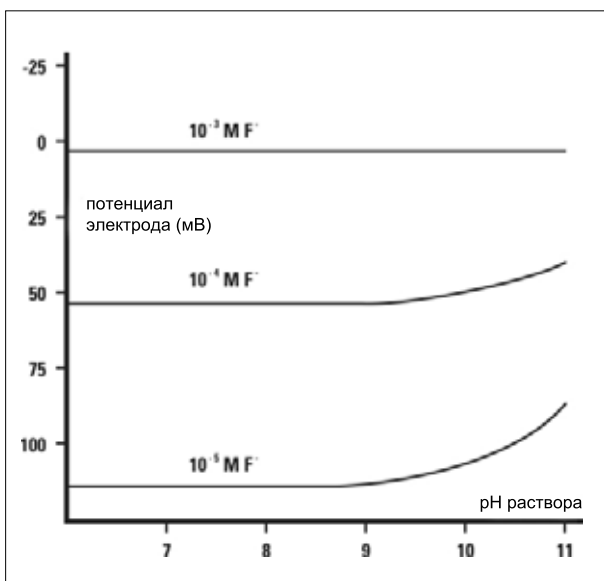


Рис. 6. Характеристики электрода в основных растворах

## Комплексообразование

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

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

## Теория работы

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

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

где:

$E$  = измеренный электродный потенциал

$E_0$  = потенциал электрода сравнения (константа)

$A$  = уровень активности фторид-ионов в растворе

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

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

$$A = y_i * C_f$$

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

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

где:

$C_i$  = концентрация  $i$ -го иона

$Z_i$  = заряд  $i$ -го иона

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

Если фоновая ионная сила велика и постоянна относительно концентрации измеряемого иона, коэффициент активности также является постоянной величиной, а активность прямо пропорциональна концентрации.

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

Необходимо также учитывать условия работы электрода сравнения. На границах раздела любых жидкостей, различающихся по составу, возникают диффузные потенциалы. Причиной этого является взаимная диффузия ионов на границе раздела двух растворов. Из-за разницы в скоростях диффузии различных ионов заряды, перенесенные через границу раздела жидкостей в обе стороны, не будут равны, в результате чего между растворами возникнет разность потенциалов. При выполнении электродных измерений важно, чтобы этот потенциал был одинаковым при погружении электрода сравнения в стандартный раствор и в раствор пробы; в противном случае изменение потенциала жидкостного перехода добавится к погрешности измерения ион-селективного электрода.

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

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

## 6. Устранение неисправностей

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

### Измеритель/титратор

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

### Электрод

1. Тщательно промойте электрод дистиллированной водой.
2. Проверьте функционирование электрода в соответствии с указаниями раздела **«Проверка функционирования электрода (крутизна)»**.
3. При неудовлетворительных результатах этой процедуры см. раздел **«Рекомендации по выполнению измерений»**. Тщательно очистите электрод, как указано в разделе **«Техническое обслуживание электрода»**. Слейте из электрода электролит и залейте свежий.
4. Повторите процедуру, описанную в разделе **«Проверка функционирования электрода (крутизна)»**.
5. Если проверка функционирования электрода прошла успешно, но проблемы при измерениях по-прежнему остаются, возможно, проба содержит мешающие ионы или комплексообразователи, либо используется неправильная методика измерения.
6. **Прежде чем заменить электрод, еще раз прочитайте настоящее руководство и тщательно очистите электрод; выполните все указанные операции подготовки электрода; используйте рекомендованный электролит, и калибровочные стандарты; выполните измерение проб, соблюдая все рекомендации и сверяясь с разделом «Перечень контрольных операций при поиске неисправностей».**

## Пробы/измерения

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

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

## Метод

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

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

## Перечень контрольных операций при поиске неисправностей

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



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



## 7. Информация для заказа

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



## 8. Технические характеристики электрода

### Тип диафрагмы

твердотельная

### Диапазон измеряемых концентраций

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

### Диапазон pH

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

### Диапазон температур

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

### Сопротивление электрода

от 150 до 200 кОм

### Повторяемость

± 2%

### Минимальный объем пробы

5 мл в стакане емкостью 50 мл

### Размеры

Диаметр корпуса: 13 мм

Диаметр колпачка: 16 мм

Длина кабеля:

1,2 м

\* Технические характеристики могут быть изменены без уведомления.

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

Для получения дополнительной информации

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

Возможны технические изменения  
©04/2011 Mettler-Toledo AG  
Издано в Швейцарии 1001/2.12  
ME-51710846

Руководство по ионселективным  
электродам perfectION™

perfectION™

комбинированный йод-  
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	8
Хранение и техническое обслуживание электрода	10
Последовательное разбавление	13
<b>4. Аналитические методы</b>	<b>14</b>
Метод прямой калибровки	15
Метод прямой калибровки с малыми объемами растворов	19
Метод стандартных добавок	22
<b>5. Характеристики электрода</b>	<b>29</b>
Выходной сигнал электрода	29
Повторяемость	29
Влияние температуры	30
Мешающие ионы	31
Пределы чувствительности	32
Комплексообразование	32
Теория работы	33
<b>6. Устранение неисправностей</b>	<b>35</b>
Перечень контрольных операций при поиске неисправностей	37
<b>7. Информация для заказа</b>	<b>39</b>
<b>8. Технические характеристики электрода</b>	<b>41</b>

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 йод-селективного электрода (ИСЭ). Кроме того, руководство содержит описания общих аналитических процедур, характеристики электрода и описание теории его работы. Йод-селективные электроды обеспечивают простоту, высокую скорость, точность и экономичность измерений концентрации свободных йодид-ионов в водных растворах.

### **Комбинированный йод-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 йод-селективный электрод perfectION™ выпускается в модификациях с разъемом BNC (номер заказа 51344718) и разъемом Lemo (номер заказа 51344818) 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 йод-селективный электрод perfection™
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 D (номер заказа 51344753)
7. Стандартный йодидный раствор 1 000 мг/л (номер заказа 51344776)

Свежие йодидные стандарты необходимо готовить один раз в неделю и хранить их в пластиковых бутылках. Слабоконцентрированные йодидные стандарты, используемые для калибровки, следует готовить ежедневно.

8. Регулятор ионной силы (ISA) для твердотельных ион-селективных электродов (номер заказа 51344760). Используется для выравнивания ионной силы проб и стандартов.

### 3. Подготовка к измерениям

#### Подготовка электрода

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

#### 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.



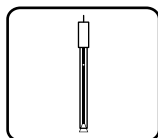
**Рис. 1.** Комбинированный йод-селективный электрод *perfectION™*

## Проверка функционирования электрода (крутизна)

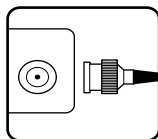
Описанную ниже процедуру можно использовать с большинством моделей измерителей для проверки функционирования электрода.

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

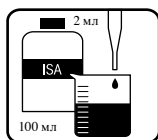
- 
1. Если электрод хранился в сухом состоянии, выполните операции, описанные в разделе **«Подготовка электрода»**.



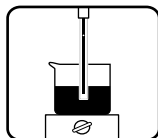
- 
2. Подключите электрод к анализатору, позволяющему измерять потенциал. Включите анализатор в режим измерения потенциала.



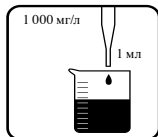
- 
3. Залейте 100 мл дистиллированной воды и 2 мл регулятора ионной силы в стакан емкостью 150 мл. Тщательно перемешайте раствор.



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



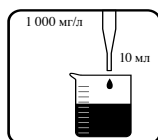
- 
5. Выберите стандартный йодидный раствор с концентрацией 0,1 моль/л или 1000 мг/л. С помощью пипетки введите 1 мл стандарта в стакан и тщательно перемешайте раствор. После установления показаний запишите



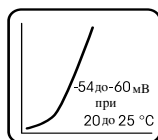
измеренную величину электродного потенциала в милливольтгах.

---

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



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



## Требования к пробам

Корпус йод-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 йодидных растворов с концентрацией  $10^{-3}$  моль/л приведет к возникновению погрешности приблизительно в 2%. Температура пробы не должна превышать 80 С.

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



## Рекомендации по выполнению измерений

Концентрация йодида 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 йодида

моль/л	мг/л в пересчете на йодид-ион (I <sup>-</sup> )
1,0	126 900
10 <sup>-1</sup>	12 690
10 <sup>-2</sup>	1 269
7,88 x 10 <sup>-3</sup>	1 000
10 <sup>-3</sup>	126,9
10 <sup>-4</sup>	12,69
7,88 x 10 <sup>-6</sup>	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.
- 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 йодид-ионов свыше  $10^{-1}$  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 с добавлением йодидного стандарта. Концентрация йодид-ионов в растворе для хранения электрода должна приблизительно соответствовать наименее концентрированному стандарту, используемому для калибровки. 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 иод-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 йодидном растворе 1 мг/л или  $10^{-5}$  моль/л в течение 10 мин.

### **Промывка комбинированного йод-селективного электрода**

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

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

## Порядок разборки и сборки комбинированного йод-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 йодидный раствор 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 йодидный 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 йодидный 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 йодидного раствора с концентрацией 100 мг/л из стандартного раствора с концентрацией 12 690 мг/л:

$C_1$  = 12 690 мг/л

$V_1$  = неизвестный объем

$C_2$  = 100 мг/л

$V_2$  = 1 000 мл

$12\,690 \text{ мг/л} * V_1 = 1\,000 \text{ мг/л} * 100 \text{ мл}$

$V_1 = (1\,000 \text{ мг/л} * 100 \text{ мл}) / 12\,690 \text{ мг/л} = 7,9 \text{ мл}$

## 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.

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

- Метод стандартных добавок полезен при измерении разбавленных проб, проверке результатов прямой калибровки (в отсутствие комплексообразователей) или при измерении общей концентрации иона в условиях превышающей концентрации комплексообразователей. Электрод погружают в раствор пробы, затем добавляют к пробе аликвоту стандартного раствора, содержащего определяемые частицы. По разности значений потенциала, измеренных до и после добавления, определяют концентрацию иона в исходной пробе.

## Метод 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.

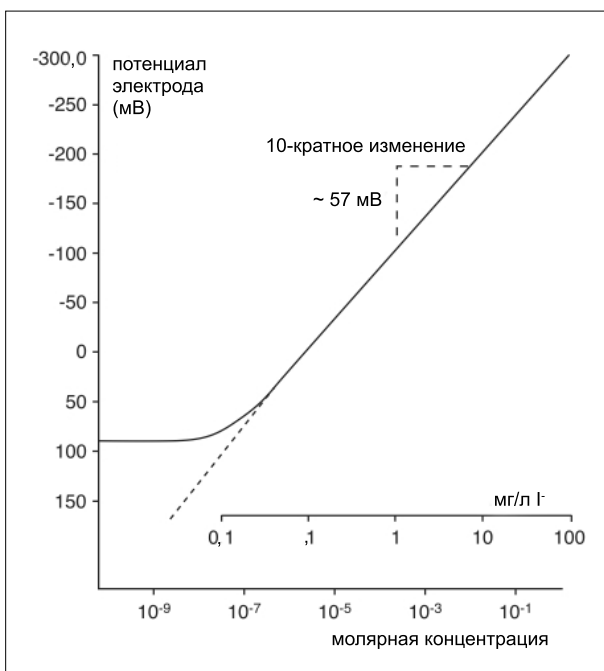


Рис. 2. Типичная кривая прямой калибровки



## Обзор метода прямой калибровки

Описанные ниже процедуры прямого измерения рекомендуется использовать в диапазонах низкой, умеренной и высокой концентрации. Концентрация йодид-иона в пробах должна быть выше  $5 \times 10^{-8}$  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 милливольтх 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 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 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 милливольтх.
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 йод-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 йодидных растворов и регулятора ионной силы. Концентрация йодид-иона в пробах должна быть выше  $5 \times 10^{-8}$  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 25 до 30 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 милливольтх 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 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 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 милливольтх.
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 стандартных добавок

Метод стандартных добавок удобен для измерения проб с концентрациями, соответствующими линейному участку характеристики электрода (выше 0,2 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 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 йодид-иона в пробе. Используйте данные, приведенные в табл. 2.
4. Определите крутизну электрода в соответствии с указаниями раздела «Проверка функционирования электрода (крутизна)».
5. Ополосните электрод дистиллированной водой.

**Таблица 2.** 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 установите измеритель на нуль. Если это невозможно, запишите отображаемое значение 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. Если измеритель не был установлен на нуль на шаге 3, рассчитайте величину  $\Delta E$  путем вычитания первого результата измерения из второго.
6. По табл. 4 определите величину  $Q$ , соответствующую изменению потенциала  $\Delta E$ . Для того чтобы определить исходную концентрацию пробы, умножьте величину  $Q$  на концентрацию добавленного стандартного раствора:

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

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

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

$Q$  = значение из табл. 4

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

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

$Q$  = значение из табл. 4

$\Delta E$  =  $E_2 - E_1$

$S$  = 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. 3. Числовые значения приведены в качестве примера, но формулы и их расположение необходимо скопировать без ошибок.

**Таблица 3.** 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>A</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 4.** Значения  $Q$  соответствующие изменению объема раствора на 10%; значения крутизны (в заголовках столбцов) указаны в милливольтках 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

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

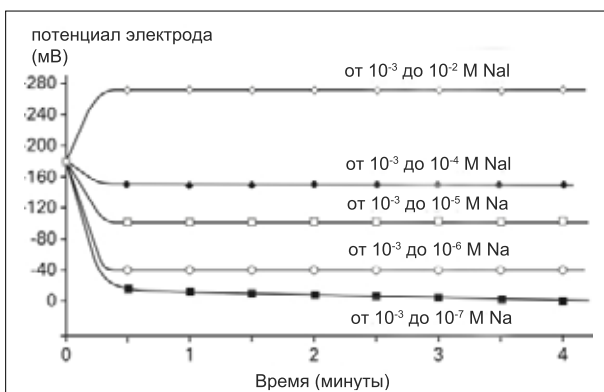
<b>ΔE</b>	<b>Отношение концентраций Q</b>			
	<b>-57,2</b>	<b>-58,2</b>	<b>-59,2</b>	<b>-60,1</b>
<b>40,0</b>	0,0223	0,0230	0,0238	0,0245
<b>40,5</b>	0,0217	0,0225	0,0232	0,0239
<b>41,0</b>	0,0212	0,0219	0,0227	0,0234
<b>41,5</b>	0,0207	0,0214	0,0221	0,0228
<b>42,0</b>	0,0202	0,0209	0,0216	0,0223
<b>42,5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

### Повторяемость

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

## Влияние температуры

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

Теоретические значения крутизны для различных температур приведены в табл. 5. В случае изменения температуры необходимо выполнить процедуры калибровки измерителя и электрода.

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

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

Температура ( $^\circ\text{C}$ )	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 D, поставляемый в комплекте с электродом, минимизирует диффузный потенциал на жидкостном переходе и обеспечивает достижение оптимальных температурных и временных характеристик электрода.

## Мешающие ионы

Указанные в табл. 6 ионы образуют нерастворимые соли; слой соли, выпадающей на поверхности чувствительного элемента при достаточно высоких концентрациях этих ионов в растворе, может приводить к нарушению функционирования электрода. Кроме того, не допускается погружать электрод в сильные восстанавливающие растворы, например, фотографический проявитель — это может привести к образованию металлического слоя на поверхности чувствительного элемента. Для восстановления характеристик электрода в случае загрязнения поверхности чувствительного элемента ее следует отполировать с помощью полировальной ленты. Не допускается наличие ртути в пробах.

В табл. 6 максимально допустимые концентрации наиболее распространенных мешающих ионов указаны относительно концентрации йодид-ионов в пробе. Превышение максимально допустимой относительной концентрации приведет к нарушению функционирования электрода. Присутствие мешающих ионов в меньших концентрациях не оказывает отрицательного воздействия ни на точность измерений, ни на состояние поверхности чувствительного элемента.

Таблица 6. Мешающие ионы йод-селективного электрода

Мешающие ионы	Максимальная относительная концентрация (моль/л)	Максимальная относительная концентрация (мг/л)
(a) Cl <sup>-</sup>	10 <sup>-6</sup>	2,8 x 10 <sup>5</sup>
(a) Br <sup>-</sup>	5 x 10 <sup>3</sup>	3,1 x 10 <sup>3</sup>
(b) S <sup>2-</sup>	10 <sup>-6</sup>	2,5 x 10 <sup>-8</sup>
(b) CN <sup>-</sup>	0.4	8,2 x 10 <sup>-3</sup>
(c) S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	10 <sup>5</sup>	8,8 x 10 <sup>-3</sup>

- (a) Для измерения смесей галидов в растворе можно использовать титрование по методу Грана.
- (b) Для устранения сульфид- и цианид-ионов добавляют раствор, содержащий ионы никеля (+2).
- (c) Представляет комплексообразующие ионы. Превышение максимально допустимой концентрации не приводит к повреждению электрода. Указанное максимально допустимое значение соответствует погрешности в 1%.



## Пример

Какова максимально допустимая концентрация хлорид-иона в пробе с концентрацией йодид-иона  $10^{-3}$  моль/л? Согласно табл. 6, максимальная относительная концентрация составляет:

$$[\text{Cl}^-] / [\text{I}^-] = 10^6$$

$$[\text{Cl}^-] = 10^6 * [\text{I}^-] = 10^6 * 10^{-3} =$$

$10^3$  моль/л максимально допустимая концентрация хлорид-иона

## Пределы чувствительности

Нижний предел чувствительности определяется очень незначительной растворимостью чувствительного элемента в воде. При низких уровнях концентрации электрод реагирует как на йодид-ионы, так и на ионы, образующиеся в результате растворения чувствительного элемента. Несовпадение реальных характеристик электрода (сплошная линия) с теоретической линейной характеристикой объясняется реакцией электрода на ионы, образующиеся в результате растворения чувствительного элемента.

Для получения наилучших результатов измерений перед считыванием показаний следует выждать более длительное время.

## Комплексообразование

Йодид-ионы образуют комплексные соединения с ионами некоторых металлов. Поскольку электрод реагирует только на свободные йодид-ионы, в присутствии любых комплексообразователей измеренные значения концентрации окажутся заниженными. В табл. 7 указаны уровни концентраций комплексообразующих металлов, которые будут приводить к возникновению погрешности величиной 20%. Для измерения общей концентрации йодид-иона при многократно (от 50 до 100 раз) превышающих концентрациях комплексообразователей можно использовать описанный выше метод стандартных добавок.

Таблица 7. Комплексообразующие металлы

	Максимально допустимая концентрация (моль/л)	Максимально допустимая концентрация (мг/л)
$\text{Bi}^{3+}$	$2 \times 10^{-5}$ моль/л	4 мг/л
$\text{Cd}^{2+}$	$5 \times 10^{-4}$ моль/л	50 мг/л
$\text{Pb}^{2+}$	$5 \times 10^{-3}$ моль/л	1000 мг/л

## Теория работы

Йод-селективный электрод конструктивно состоит из чувствительного элемента, заключенного в корпус из эпоксидного пластика. Когда чувствительный элемент контактирует с раствором, содержащим йодид-ионы, на нем генерируется электродный потенциал. Этот потенциал, который зависит от концентрации свободных йодид-ионов в растворе, измеряется относительно постоянного потенциала электрода сравнения с помощью цифрового измерителя pH/mV или иономера (измерителя концентрации). Измеренная величина потенциала связана с концентрацией йодид-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 йодид-иона 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 йодид-ионов в растворе. Активность йодид-иона связана с концентрацией свободных йодид-ионов  $C_f$  через коэффициент активности  $\gamma$ .

$$A = \gamma \cdot C_f$$

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 йодидов, ко всем пробам и стандартным йодидным растворам добавляют регулятор ионной силы (ISA). В качестве регулятора ионной силы для йодидов рекомендуется использовать  $\text{NaNO}_3$  в концентрации 5 моль/л. Допускается использовать и другие растворы, которые не содержат ионов, являющихся мешающими по отношению йод-селективному 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»**.
- Чувствительный элемент загрязнен или эродирован — 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 йод-селективный электрод perfectION™ comb I <sup>-</sup> с разъемом BNC:	<b>51344718</b>
Комбинированный йод-селективный электрод perfectION™ comb I <sup>-</sup> с разъемом Lemo:	<b>51344818</b>
Электролит Ion Electrolyte D:	<b>51344753</b>
Стандартный йодидный раствор 1 000 мг/л:	<b>51344776</b>
Регулятор ионной силы для твердотельных ИСЭ:	<b>51344760</b>
Съемный конус:	<b>00022986</b>



## 8. Технические характеристики электрода

### Тип диафрагмы

твердотельная

### Диапазон измеряемых концентраций

от  $5 \times 10^{-8}$  моль/л до 1 моль/л  
от 0,005 мг/л до 127 000 мг/л

### Диапазон pH

от 0 до 12

### Диапазон температур

от 0 до 80°C в длительном режиме

### Сопротивление электрода

Менее 0,1 МОм

### Повторяемость

$\pm 2\%$

### Минимальный объем пробы

5 мл в стакане емкостью 50 мл

### Размеры

Диаметр корпуса: 13 мм

Диаметр колпачка: 16 мм

Длина кабеля: .....1,2 м

\* Технические характеристики могут быть изменены без уведомления.

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

Для получения дополнительной информации

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

Возможны технические изменения  
©04/2011 Mettler-Toledo AG  
Издано в Швейцарии 1001/2.12  
ME-51710847

**Руководство по ионселективным  
электродам perfectION™**

**perfectION™**

**комбинированный свинец-  
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	8
Хранение и техническое обслуживание электрода	10
Последовательное разбавление	12
<b>4. Аналитические методы</b>	<b>13</b>
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
<b>5. Характеристики электрода</b>	<b>34</b>
Выходной сигнал электрода	34
Пределы чувствительности	34
Повторяемость	34
Влияние температуры	34
Мешающие ионы	35
Комплексообразование	36
Влияние pH	36
Теория работы	37
<b>6. Устранение неисправностей</b>	<b>39</b>
Перечень контрольных операций при поиске неисправностей	41
<b>7. Информация для заказа</b>	<b>43</b>
<b>8. Технические характеристики электрода</b>	<b>45</b>





## 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  $\text{NaClO}_4$  — 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.



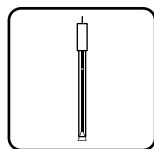
**Рис. 1.** Комбинированный свинцовый электрод *perfetION™*

## Проверка функционирования электрода (крутизна)

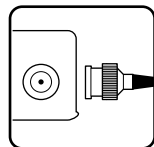
Описанную ниже процедуру можно использовать с большинством моделей измерителей для проверки функционирования электрода.

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.

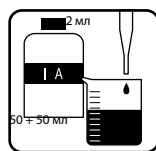
- 
1. Если электрод хранился в сухом состоянии, выполните операции, описанные в разделе **«Подготовка электрода»**.



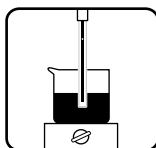
- 
2. Подключите электрод к анализатору, позволяющему измерять потенциал. Включите анализатор в режим измерения потенциала.



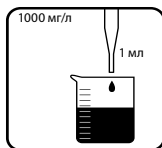
- 
3. Залейте 50 мл дистиллированной воды, 50 мл метанол-формальдегидного раствора и 2 мл регулятора ионной силы в стакан емкостью 150 мл. Тщательно перемешайте раствор.



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



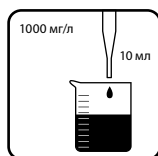
- 
5. Выберите стандартный раствор свинца с концентрацией 0,1 моль/л или 1 000 мг/л. С помощью пипетки введите 1 мл стандарта в стакан и тщательно перемешайте раствор. После установления показаний запишите



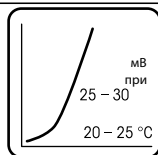
измеренную величину электродного потенциала в милливольтгах.

---

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
$4,83 \times 10^{-3}$	1 000
$10^{-3}$	207,2
$10^{-4}$	20,72
$4,83 \times 10^{-6}$	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  $5 \times 10^{-6}$  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 <sup>2+</sup> ] < 1,0 мг/л			✓		
[Pb <sup>2+</sup> ] > 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.

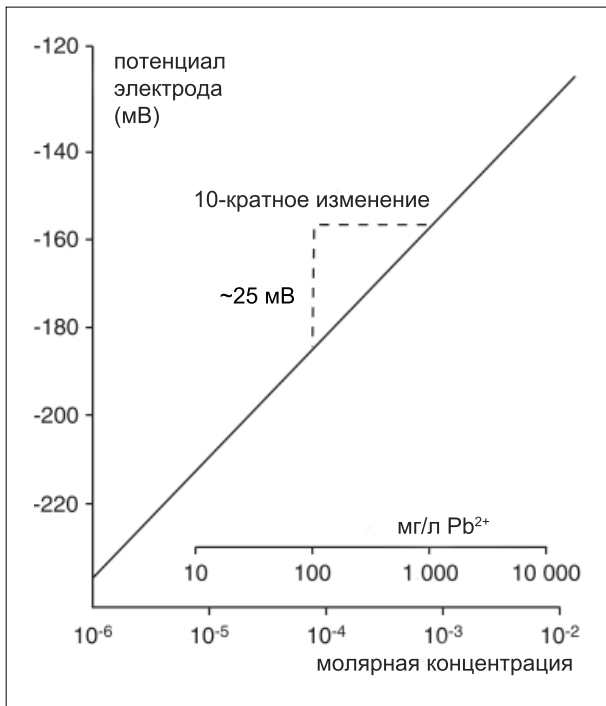


Рис. 2. Типичная кривая прямой калибровки

## 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  $5 \times 10^{-6}$  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.

6. Залейте 50 мл пробы, 50 мл метанол-формальдегидного раствора и 2 мл регулятора ионной силы в стакан емкостью 150 мл и тщательно перемешайте 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 использованием измерителя потенциала**

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

1. Включите анализатор в режим измерения потенциала.
2. 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.
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 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.
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 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  $5 \times 10^{-6}$  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 ( $5 \times 10^{-6}$  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 милливольтках 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 милливольтках.
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  $\Delta E$  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	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 <sup>A</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			
	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

$\Delta E$

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



$\Delta E$	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

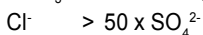
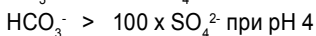
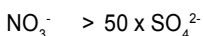
$C$  =  $1/z$ ,  $z=1$  (химический эквивалент титранта ЭДТА)

$m$  = 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:

$$Q = VEQ \cdot c \cdot \text{ТИТР}$$

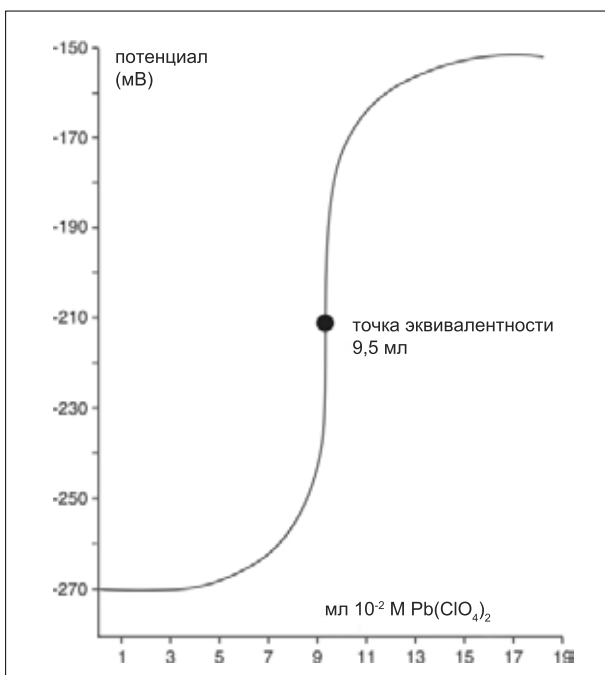
VEQ = объем титранта в точке эквивалентности

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  $1^\circ\text{C}$  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.

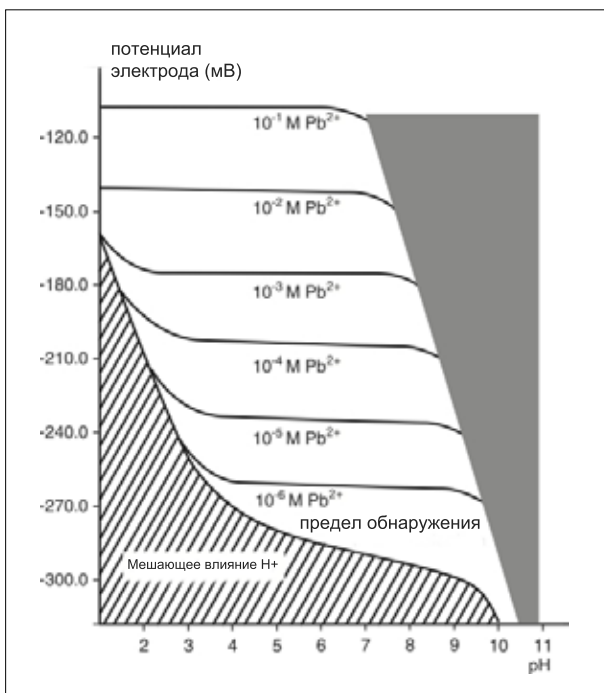


Рис. 4. График изменения электродного потенциала в зависимости от уровня pH в растворах чистого  $Pb(ClO_4)_2$  при  $25^\circ C$

## 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  $\text{NaClO}_4$  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

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



## 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](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-51710848

**Руководство по ионселективным  
электродам perfectION™**

**perfectION™**  
**комбинированный нитрат-  
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	8
Хранение и техническое обслуживание электрода	10
Последовательное разбавление	12
<b>4. Аналитические методы</b>	<b>13</b>
Метод прямой калибровки	15
Метод прямой калибровки с малыми объемами растворов	19
Метод калибровки для измерений в области низких концентраций	23
Метод стандартных добавок	25
<b>5. Характеристики электрода</b>	<b>32</b>
Выходной сигнал электрода	32
Повторяемость	33
Пределы чувствительности	33
Ресурс электрода	33
Влияние температуры	34
Мешающие ионы	35
Теория работы	38
<b>6. Устранение неисправностей</b>	<b>41</b>
Перечень контрольных операций при поиске неисправностей	43
<b>7. Информация для заказа</b>	<b>45</b>
<b>8. Технические характеристики электрода</b>	<b>47</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 нитрат-селективного электрода (ИСЭ). Кроме того, руководство содержит описания общих аналитических процедур, характеристики электрода и описание теории его работы. Нитрат-селективные электроды обеспечивают простоту, высокую скорость, точность и экономичность измерений концентрации свободных нитрат-ионов в водных растворах.

### **Комбинированный нитрат-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 нитрат-селективный электрод perfectION™ выпускается в модификациях с разъемом BNC (номер заказа 51344727) и разъемом Lemo (номер заказа 51344827) 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 нитрат-селективный электрод perfectION™
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 F (номер заказа 51344755)
7. Стандартный нитратный раствор 1 000 мг/л (номер заказа 51344779)
8. Регулятор ионной силы (ISA) (номер заказа 51344763) используется для выравнивания фоновой ионной силы в пробах и стандартных растворах.
9. Подавитель мешающих ионов (ISS) (номер заказа 51344764) может применяться вместо регулятора ионной силы для устранения ряда мешающих анионов, включая хлорид-ионы, присутствующие в пробах питьевой воды, сточных вод и почвы. Дополнительные сведения см. в разделе «Мешающие ионы».
10. Консервирующий раствор (приготавливается пользователем) — добавляется в количестве 1 мл на 100 мл стандарта или пробы для предотвращения биологического разложения растворов.

### **Указания по приготовлению:**

*Приготовьте консервирующий раствор борной кислоты с концентрацией 1 моль/л, растворив 6,2 г борной кислоты (чда) в 100 мл кипящей воды. Охладите раствор до комнатной температуры.*

### 3. Подготовка к измерениям

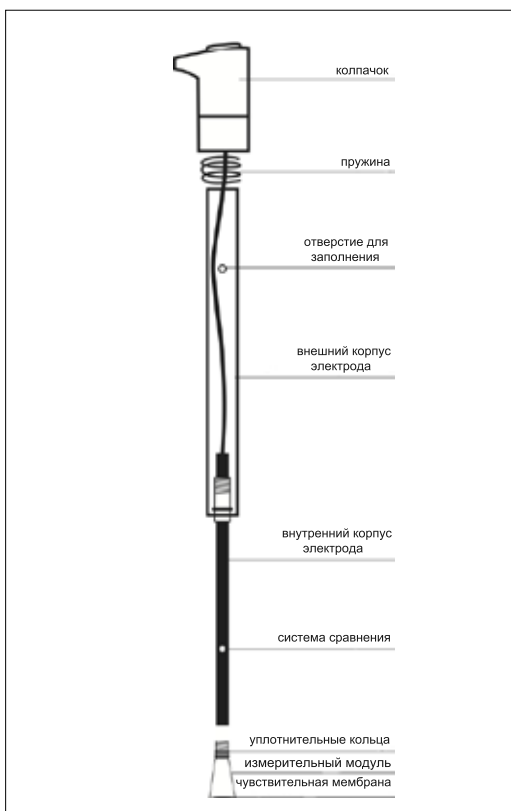
#### Подготовка электрода

*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 перетянuto. 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 F 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 электролит и повторите действия п. 10.
12. Залейте электролит до уровня заливочного отверстия.
13. Ополосните электрод дистиллированной водой и выдержите в стандартном растворе нитрата 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.



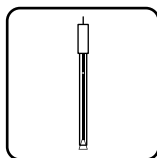
**Рис. 1.** Комбинированный нитратный электрод perfectION™

## Проверка функционирования электрода (крутизна)

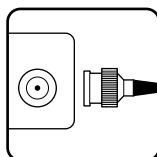
Описанную ниже процедуру можно использовать с большинством моделей измерителей для проверки функционирования электрода.

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

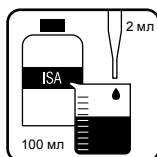
- 
1. Если электрод хранился в сухом состоянии, выполните операции, описанные в разделе **«Подготовка электрода»**.



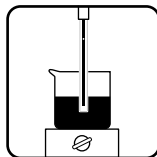
- 
2. Подключите электрод к анализатору, позволяющему измерять потенциал. Включите анализатор в режим измерения потенциала.



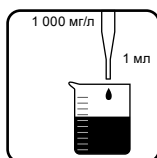
- 
3. Залейте 100 мл дистиллированной воды и 2 мл регулятора ионной силы в стакан емкостью 150 мл. Тщательно перемешайте раствор.



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



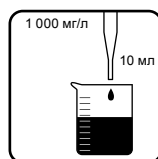
- 
5. Выберите стандартный раствор нитрата с концентрацией 0,1 моль/л или 1 000 мг/л. С помощью пипетки введите 1 мл стандарта в стакан и тщательно перемешайте раствор.



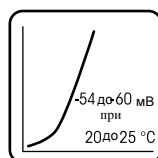
После установления показаний запишите измеренную величину электродного потенциала в милливольттах.

---

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 милливольттах.



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 нитрата с концентрацией  $10^{-3}$  моль/л приведет к возникновению погрешности приблизительно в 1,5%.

Пробы не должны содержать мешающих ионов. См. перечень в разделе «Мешающие ионы». Если проба содержит мешающие ионы, которые невозможно удалить, добавьте к раствору пробы подавитель мешающих ионов (ISS) в отношении 1:1. Если используется подавитель мешающих ионов, регулятор ионной силы добавлять не следует.

Перед выполнением измерений во все пробы и стандарты необходимо добавлять регулятор ионной силы или подавитель мешающих ионов.

## Рекомендации по выполнению измерений

Концентрация нитрата 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 нитратов

моль/л	мг/л в пересчете на $\text{NO}_3^-$	мг/л в пересчете на N
1,0	62 000	14 000
$10^{-1}$	6 200	1 400
$10^{-2}$	620	140
$10^{-3}$	62,0	14,0
$10^{-4}$	6,20	1,40

- 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 нитратный электрод следует держать в стандартном нитратном растворе 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 нитратном растворе с концентрацией 10 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 нитратный 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.

### Очистка чувствительного модуля

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, слить старый электролит, заправить электрод свежим электролитом, а затем на несколько часов поместить его в стандартный нитратный раствор 100 мг/л или  $10^{-2}$  моль/л. Если эти меры не принесли результата, замените чувствительный модуль электрода.

## **Промывка комбинированного нитрат-селективного 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 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. Повторите эту процедуру несколько раз до полного удаления остатков проб и отложений из электрода.
3. Залейте свежий электролит до уровня заливочного отверстия электрода. Нажмите на колпачок электрода, чтобы слить несколько капель электролита, затем восполните потерю раствора.
4. Ополосните электрод дистиллированной водой и выдержите в стандартном нитратном растворе 100 мг/л или  $10^{-2}$  моль/л в течение 1-2 ч.

## **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 три месяца 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 нитратный чувствительный модуль (номер заказа 51344852) и установите его в соответствии с указаниями раздела **«Подготовка 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 нитрата 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 нитрата 100 мг/л из стандартного раствора с концентрацией 1400 мг/л:

$$C_1 = 1\,400 \text{ мг/л}$$

$$V_1 = \text{неизвестный объем}$$

$$C_2 = 100 \text{ мг/л}$$

$$V_2 = 100 \text{ мл}$$

$$1400 \text{ мг/л} * V_1 = 100 \text{ мг/л} * 100 \text{ мл}$$

$$V_1 = (100 \text{ мг/л} * 100 \text{ мл}) / 1400 \text{ мг/л} = 7,14 \text{ мл}$$



## 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 нитрата в пробе не превышает  $10^{-4}$  моль/л или 1,4 мг/л в пересчете на азот (N). 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
[N] < 1,4 мг/л			✓	
[N] > 1,4 мг/л	✓	✓		✓
Разовые измерения				✓
Малый объем пробы		✓		✓
Большое количество проб	✓		✓	✓
Пониженный расход реагентов		✓		
Измерения в полевых условиях		✓		
Ионная сила более 0,1 моль/л	✓			✓

## 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.

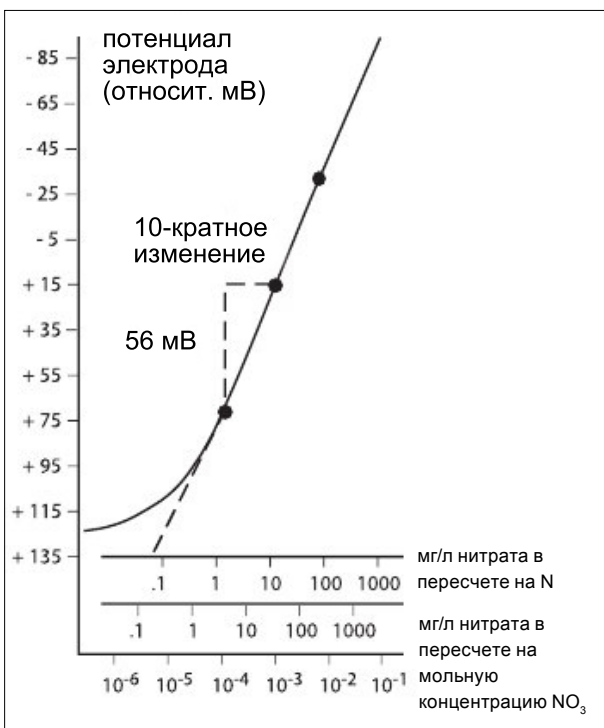


Рис. 2. Типичная кривая прямой калибровки



## Обзор метода прямой калибровки

Описанные ниже процедуры прямого измерения рекомендуется использовать в диапазонах умеренной и высокой концентрации. Концентрация нитрат-иона в пробах должна быть выше 10-4 моль/л или 1,4 мг/л в пересчете на N — 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. Если в пробах присутствуют мешающие ионы, которые не могут быть устранены, добавьте по 50 мл подавителя мешающих ионов на 50 мл стандартных растворов и проб. Если используется подавитель мешающих ионов, регулятор ионной силы добавлять не следует.
- 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.

## 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.

**Примечание:** Если в пробах присутствуют мешающие ионы, которые не могут быть устранены, добавьте по 50 мл подавителя мешающих ионов на 50 мл стандартных растворов и проб. Если используется подавитель мешающих ионов, регулятор ионной силы добавлять не следует. Допускается использовать другие объемы растворов, сохраняя пропорцию между объемами раствора и подавителя мешающих ионов 1:1.

### **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 милливольтх 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 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 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 милливольттах.
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.

**Примечание:** если в пробах присутствуют мешающие ионы, которые не могут быть устранены, добавьте по 50 мл подавителя мешающих ионов на 50 мл стандартных растворов и проб. Если используется подавитель мешающих ионов, регулятор ионной силы добавлять не следует. Допускается использовать другие объемы растворов, сохраняя пропорцию между объемами раствора и подавителя мешающих ионов 1:1.

## Метод прямой калибровки с малыми объемами растворов

В процессе решения своих аналитических задач используйте преимущества, которые обеспечивает особая конструкция комбинированного нитрат-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 нитратов и регулятора ионной силы. Концентрация нитрат-иона в пробах должна быть выше  $10^{-4}$  моль/л или 1,4 мг/л в пересчете на N. 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 по 0,5 мл регулятора ионной силы на 25 мл стандарта или пробы. Всегда добавляйте к стандартам и пробам регулятор ионной силы в пропорции 50:1.
- Если в пробах присутствуют мешающие ионы, которые не могут быть устранены, добавьте по 25 мл подавителя мешающих ионов на 25 мл стандартных растворов и проб. Если используется подавитель мешающих ионов, регулятор ионной силы добавлять не следует. Всегда добавляйте к стандартам и пробам подавитель мешающих ионов в пропорции 1:1.
- 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.

**Примечание:** если в пробах присутствуют мешающие ионы, которые не могут быть устранены, добавьте по 25 мл подавителя мешающих ионов на 25 мл стандартных растворов и проб. Если используется подавитель мешающих ионов, регулятор ионной силы добавлять не следует. Допускается использовать другие объемы растворов, сохраняя пропорцию между объемами раствора и подавителя мешающих ионов 1:1.

## **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.

**Примечание:** если в пробах присутствуют мешающие ионы, которые не могут быть устранены, добавьте по 25 мл подавителя мешающих ионов на 25 мл стандартных растворов и проб. Если используется подавитель мешающих ионов, регулятор ионной силы



*добавлять не следует. Допускается использовать другие объемы растворов, сохраняя пропорцию между объемами раствора и подавителя мешающих ионов 1:1.*

## **Метод калибровки для измерений в области низких концентраций**

Этот метод предназначен для измерения в растворах с концентрацией нитрата менее  $10^{-4}$  моль/л или 1,4 мг/л в пересчете на азот (N). Для растворов с низкой концентрацией нитрата, 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. Если в пробах присутствуют мешающие ионы, которые не могут быть устранены, используйте подавитель мешающих ионов вместо разбавленного регулятора ионной силы.
- Для измерений в нижнем диапазоне концентраций нитрата 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.  
Если в пробах присутствуют мешающие ионы, которые не могут быть устранены, используйте подавитель мешающих ионов вместо разбавленного регулятора ионной силы. Добавьте 10,1 мл подавителя мешающих ионов на 90,9 мл дистиллированной воды или раствора пробы.
4. Выберите стандартный раствор. Используйте стандартный нитратный раствор с концентрацией 100 мг/л или  $10^{-3}$  моль/л в пересчете на азот.

## 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. 3** по шагам введите в стакан стандартный раствор нитрата с концентрацией 10 мг/л или  $10^{-3}$  моль/л. Запишите установившиеся показания в милливольтгах после введения каждой порции стандарта.
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 милливольтгах.
7. По калибровочной кривой для нижнего диапазона концентраций определите концентрацию в пробе, соответствующую измеренному потенциалу.

**Таблица 3.** 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 в пересчете на N	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 1,4 мг/л или  $10^{-4}$  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 возрасти приблизительно вдвое.
- Предполагаемая концентрация пробы должна отличаться от истинного значения не более чем в три раза.
- Комплексообразователи в растворе должны либо отсутствовать, либо присутствовать в большом избытке.
- Отношение концентраций несвязанного и связанного ионов не должно изменяться в результате добавления стандарта.
- Все пробы и стандарты должны иметь одну и ту же температуру.
- 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. Если в пробах присутствуют мешающие ионы, которые не могут быть устранены, добавьте по 50 мл подавителя мешающих ионов на 50 мл стандартных растворов и проб. Если используется подавитель мешающих ионов, регулятор ионной силы добавлять не следует.

## 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 нитрата, добавление которого к раствору пробы будет приводить к удвоению концентрации в пробе. Используйте данные, приведенные в табл. 4.
4. Определите крутизну электрода в соответствии с указаниями раздела «Проверка функционирования электрода (крутизна)».
5. Ополосните электрод дистиллированной водой.

**Таблица 4.** 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 установите измеритель на нуль. Если это невозможно, запишите отображаемое значение 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. Если измеритель не был установлен на нуль на шаге 3, рассчитайте величину  $\Delta E$  путем вычитания первого результата измерения из второго.
6. По **табл. 6** 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. 6

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. 6**

$\Delta E$  =  $E_2 - E_1$

$S$  = 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. 5**. Числовые значения приведены в качестве примера, но формулы и их расположение необходимо скопировать без ошибок.

**Таблица 5.** Вычисление результатов измерения методом стандартных добавок с помощью таблиц Excel

A	B	C
1		Введите значение
2	Объем пробы и регулятора ионной силы (мл)	101
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 6.** 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



$\Delta E$	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
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

$\Delta E$	Q Concentration Ratio			
	-57.2	-58.2	-59.2	-60.1
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
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

## 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.

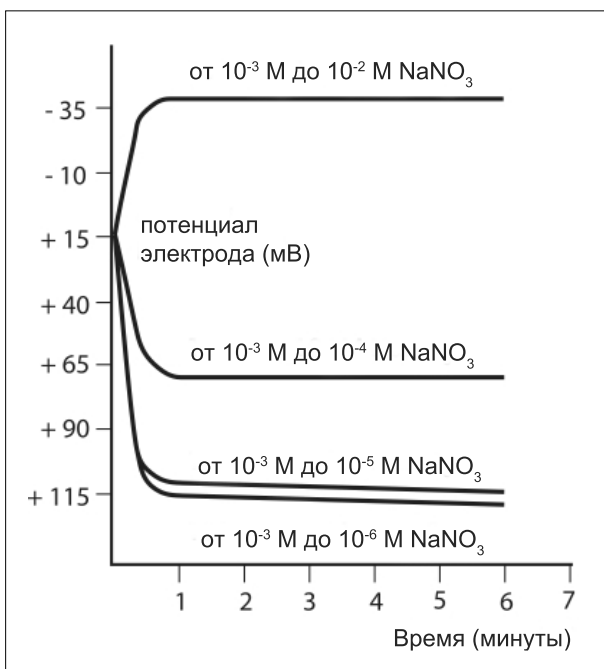


Рис. 3. Типичная реакция электрода на изменение концентрации нитрата

## 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 нитратных растворах 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 нитрат-иона в сравнении с реальной характеристикой. При измерении проб с концентрацией менее  $10^{-4}$  моль/л или 1,4 мг/л нитрата в пересчете на азот рекомендуется использовать специальную процедуру измерения для нижнего диапазона концентраций.

## Ресурс электрода

Срок службы чувствительного модуля в стандартных лабораторных условиях составляет приблизительно три месяца 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 1,5 %. 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. 7**. 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 7.** 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 F, 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 F образует изопотенциальную точку при концентрации нитрата  $3,2 \times 10^{-3}$  моль/л. Изопотенциальная точка соответствует концентрации, при которой потенциал электрода не изменяется с температурой. Поскольку изопотенциальная точка данного электрода известна, комбинированный нитратный 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

Анионы в достаточно высоких концентрациях являются мешающими ионами, приводящими к ошибкам в измерениях. В таб. 8 указаны уровни концентраций распространенных катионов, которые будут приводить к возникновению погрешности величиной 10% при различных концентрациях нитрата.

Для устранения ряда мешающих анионов, присутствующие в пробах почвы, питьевой воды, сточных вод и тканей растений рекомендуется использовать подавитель мешающих ионов (ISS). Раствор подавителя мешающих ионов смешивают в равных пропорциях с растворами проб и стандартов. Например, к 50 мл стандартного раствора или раствора пробы следует добавить 50 мл подавителя мешающих ионов. Эта процедура позволяет обеспечить сходство фоновых составов проб и стандартов и, тем самым, исключает необходимость использования поправочных коэффициентов при разбавлении растворов. Если используется подавитель мешающих ионов, регулятор ионной силы добавлять не следует.

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, слить старый электролит, заправить электрод свежим электролитом, а затем на несколько часов поместить его в стандартный нитратный раствор 100 мг/л или  $10^{-2}$  моль/л. Если эти меры не принесли результата, замените чувствительный модуль в соответствии с указаниями раздела «Техническое обслуживание электрода».

Если уровень концентрации мешающих ионов в пробах остается постоянным, в некоторых случаях удастся получить точные результаты измерения нитрат-ионов при концентрациях мешающих ионов, превышающих указанные в таб. 8. Например, можно измерить концентрацию нитрат-ионов в морской воде, используя для калибровки синтетическую океанскую воду.

Таблица 8. Мешающие ионы нитратного электрода

Концентрация мешающего иона (моль/л)	Нитрат $10^{-4}$ моль/л	Нитрат $10^{-3}$ моль/л	Нитрат $10^{-2}$ моль/л
(d) $\text{ClO}_4^-$	$1 \times 10^{-8}$	$1 \times 10^{-7}$	$1 \times 10^{-6}$
(b) $\text{I}^-$	$5 \times 10^{-7}$	$5 \times 10^{-6}$	$5 \times 10^{-5}$
(d) $\text{ClO}_3^-$	$5 \times 10^{-6}$	$5 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-4}$
(b) $\text{CN}^-$	$1 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-3}$
(b) $\text{Br}^-$	$7 \times 10^{-6}$	$7 \times 10^{-4}$	$7 \times 10^{-3}$
(c) $\text{NO}_2^-$	$7 \times 10^{-6}$	$7 \times 10^{-4}$	$7 \times 10^{-3}$
(b) $\text{HS}^-$	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-2}$
(a) $\text{HCO}_3^-$	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-2}$	0,1
(a) $\text{CO}_3^{-2}$	$2 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-2}$	0,2
(b) $\text{Cl}^-$	$3 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-2}$	0,3
(b) $\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$5 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-2}$	0,5
(b) $\text{HPO}_4^{-2}$	$5 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-2}$	0,5
(b) $\text{PO}_4^{-3}$	$5 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-2}$	0,5
(e) $\text{OAc}^-$	$2 \times 10^{-2}$	0,2	2
$\text{F}^-$	$6 \times 10^{-2}$	0,6	6
$\text{SO}_4^{-2}$	0,1	1,0	10

Концентрация мешающего иона (мг/л)	1 мг/л нитрата в пересчете на N	10 мг/л нитрата в пересчете на N	100 мг/л нитрата в пересчете на N
(d) $\text{ClO}_4^-$	$7 \times 10^{-4}$	$7 \times 10^{-3}$	$7 \times 10^{-2}$
(b) $\text{I}^-$	$4 \times 10^{-2}$	0,4	4
(d) $\text{ClO}_3^-$	0,3	3	30
(b) $\text{CN}^-$	0,2	2	20
(b) $\text{Br}^-$	4	40	400
(c) $\text{NO}_2^-$	2	23	230
(b) $\text{HS}^-$	2	23	230
(a) $\text{HCO}_3^-$	44	440	4 400
(a) $\text{CO}_3^{2-}$	86	860	8 600
(b) $\text{Cl}^-$	76	760	7 600
(b) $\text{H}_2\text{PO}_4^-$	346	3 464	34 640
(b) $\text{HPO}_4^{2-}$	343	3 430	34 300
(b) $\text{PO}_4^{3-}$	339	3 390	33 900
(e) $\text{OAc}^-$	1 042	10 420	104 200
$\text{F}^-$	814	8 140	81 400
$\text{SO}_4^{2-}$	6 857	68 570	685 700

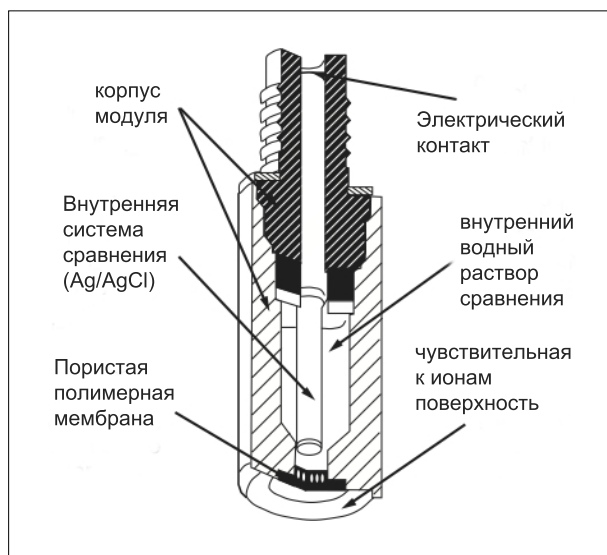
- (a) Влияние карбонатных и бикарбонатных ионов можно устранить, доведя pH раствора пробы до уровня 4,5 путем добавления серной кислоты, окисляющей эти ионы до двуокиси углерода.
- (b) Влияние этих ионов можно свести к минимуму путем осаждения серебром. Для этого необходимо растворить в пробах твердый сульфат серебра.
- (c) Нитрит-ионы можно устранить путем добавления к пробам достаточного количества сульфаминовой кислоты.
- (d) Эти мешающие ионы устранить невозможно. Нитрат-ионы в пробах следует превратить в ионы аммония и выполнить измерения, используя аммоний-селективный электрод. В качестве альтернативного метода можно использовать превращение нитрата в нитрит с помощью восстановительной колонки с последующим измерением концентрации нитрита.
- (e) Многие органические (карбоксильные) анионы также являются мешающими по отношению к нитрат-селективному электроду. Для устранения этих анионов можно использовать регулятор ионной силы в концентрации 1 моль/л.

**Примечание:** все описанные выше процедуры должны применяться как к используемым стандартным растворам, так и к пробам.



## Теория работы

Нитрат-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 органофильной диафрагмой, содержащей нитрат-селективный ионообменник.



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

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

Активность нитрат-иона связана с концентрацией свободных ионов нитрата  $C_f$  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 нитрата, ко всем пробам и стандартным нитратным растворам добавляют регулятор ионной силы (ISA). В качестве регулятора ионной силы для нитратных растворов рекомендуется использовать  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . При измерении проб, содержащих ионы, конкурирующие с нитрат-ионами, рекомендуется использовать специальный раствор — подавитель мешающих ионов (ISS). Допускается использовать и другие растворы, которые не содержат ионов, являющихся мешающими по отношению к нитрат-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 refectiON™ 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»** и **«Мешающие ионы»**.

## 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 и промывке электрода в разделе **«Техническое обслуживание электрода»**.
- Чувствительный модуль установлен неправильно, загрязнен или неисправен — см. указания по сборке электрода в разделе **«Подготовка электрода»**. Указания по замене чувствительного модуля см. в разделе «Техническое обслуживание электрода».
- Стандартные растворы загрязнены или приготовлены неправильно — приготовьте свежие стандартные растворы. См. разделы «Последовательное разбавление», **«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»**.
- В растворе присутствуют мешающие ионы — используйте подавитель мешающих ионов (ISS) вместо регулятора ионной силы.

- 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 нитрат-селективный электрод perfectION™ comb CN- с разъемом BNC:	<b>51344727</b>
Комбинированный нитрат-селективный электрод perfectION™ comb CN- с разъемом Lemo:	<b>51344827</b>
Чувствительный модуль нитратного электрода perfectION™:	<b>51344852</b>
Электролит Ion Electrolyte F:	<b>51344755</b>
Стандартный нитратный раствор 1000 мг/л:	<b>51344779</b>
Регулятор ионной силы:	<b>51344763</b>
Подавитель мешающих ионов:	<b>51344764</b>
Съемный конус:	<b>00022986</b>



## 8. Технические характеристики электрода

### Тип диафрагмы

Полимерная

### Диапазон измеряемых концентраций

от  $7 \times 10^{-6}$  до 1 моль/л

от 0,1 до 14 000 мг/л нитрата в пересчете на N

### 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

### Сопrotивление электрода

от 0,1 до 5 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-51710849

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

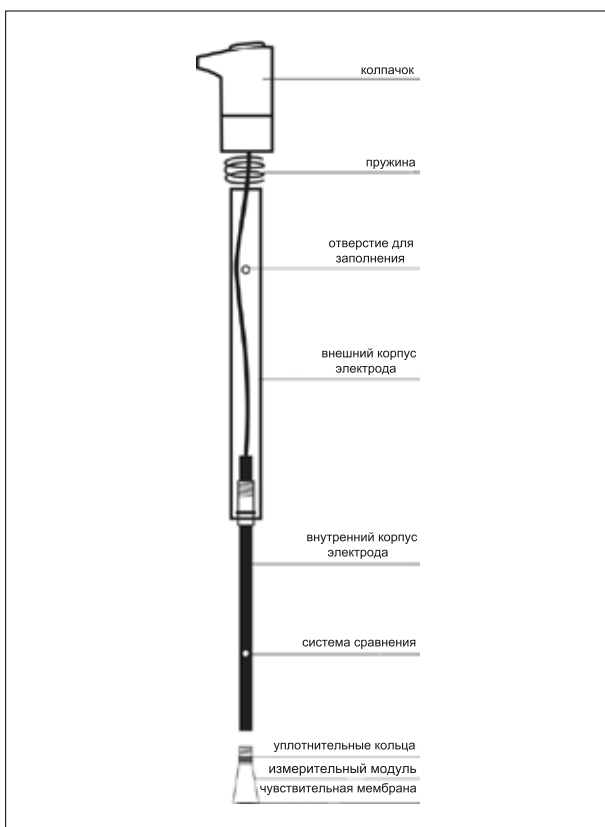
#### Подготовка электрода

*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.



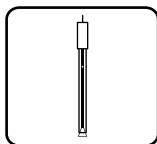
**Рис. 1.** Комбинированный калиевый электрод perfectION™

## Проверка функционирования электрода (крутизна)

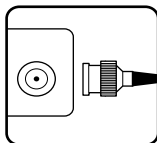
Описанную ниже процедуру можно использовать с большинством моделей измерителей для проверки функционирования электрода.

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.

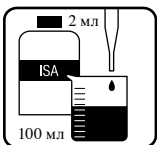
- 
1. Если электрод хранился в сухом состоянии, выполните операции, описанные в разделе **«Подготовка электрода»**.



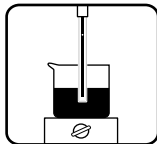
- 
2. Подключите электрод к анализатору, позволяющему измерять потенциал. Включите анализатор в режим измерения потенциала.



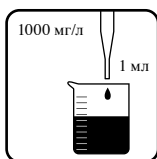
- 
3. Залейте 100 мл дистиллированной воды и 2 мл регулятора ионной силы в стакан емкостью 150 мл. Тщательно перемешайте раствор.



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



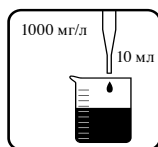
- 
5. Выберите стандартный раствор калия с концентрацией 0,1 моль/л или 1 000 мг/л. С помощью пипетки введите 1 мл стандарта в стакан и тщательно перемешайте раствор. После установления показаний запишите



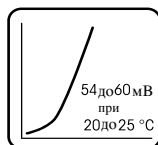
измеренную величину электродного потенциала в милливольтгах.

---

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 мг/л

$V_1$  = неизвестный объем

$C_2$  = 100 мг/л

$V_2$  = 100 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
$[K^+] < 0,4$ мг/л			✓	
$[K^+] > 0,4$ мг/л	✓			✓
$[K^+] > 1,0$ 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.

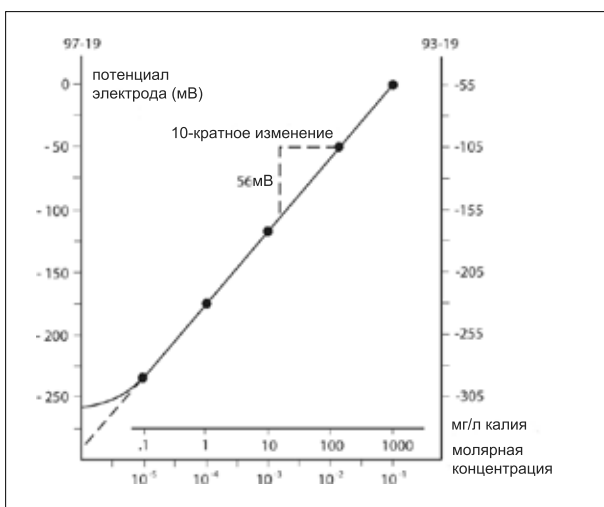


Рис. 2. Типичная кривая прямой калибровки

## 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 милливольттах.
4. С помощью пипетки введите требуемое количество стандартного раствора в стакан с пробой. Тщательно перемешайте раствор.
5. После установления показаний запишите измеренную величину потенциала в милливольттах. Рассчитайте величину  $\Delta E$  путем вычитания первого результата измерения из второго.
6. По табл. 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

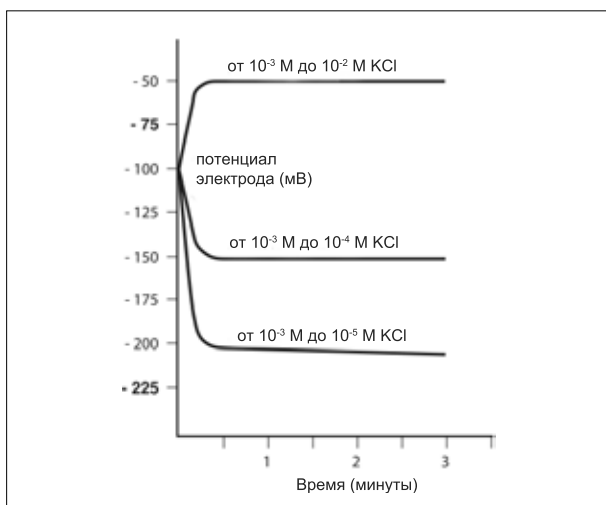
$\Delta E$	Отношение концентраций Q			
	57,2	58,2	59,2	60,1
40,0	0,0223	0,0230	0,0238	0,0245
40,5	0,0217	0,0225	0,0232	0,0239
41,0	0,0212	0,0219	0,0227	0,0234
41,5	0,0207	0,0214	0,0221	0,0228
42,0	0,0202	0,0209	0,0216	0,0223
42,5	0,0197	0,0204	0,0211	0,0218
43,0	0,0192	0,0199	0,0206	0,0213
43,5	0,0188	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

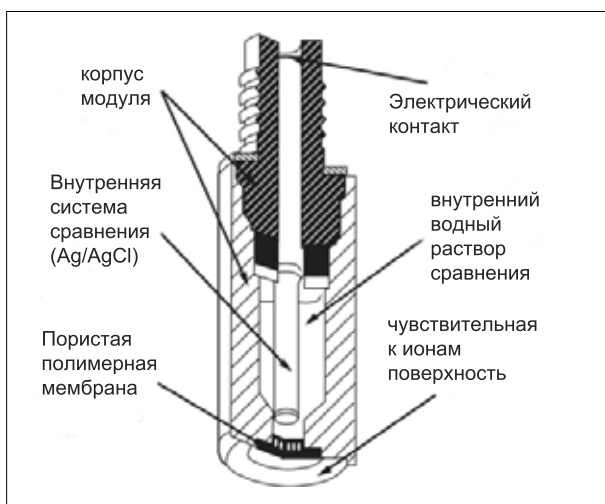
\* Tris — это катион трис (гидрокси метиламинометан).

## 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 органической 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 perfec-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

Руководство по ионселективным  
электродам perfectION™

perfectION™

комбинированный серебро/  
сульфид-селективный  
электрод

Успешное ионселективное  
измерение



METTLER TOLEDO





## Оглавление

<b>1. Введение</b>	<b>1</b>
<b>2. Необходимое оборудование</b>	<b>2</b>
<b>3. Подготовка к измерениям</b>	<b>5</b>
Подготовка электрода	<b>5</b>
Проверка функционирования электрода (крутизна)	<b>7</b>
Требования к пробам	<b>8</b>
Рекомендации по выполнению измерений	<b>9</b>
Хранение и техническое обслуживание электрода	<b>11</b>
Последовательное разбавление	<b>14</b>
<b>4. Аналитические методы</b>	<b>16</b>
Аналитические методы определения серебра	<b>18</b>
Прямая калибровка	<b>18</b>
Измерения в области низких концентраций	<b>22</b>
Добавление известного	<b>25</b>
Титрование хлорид-иона в области низких концентраций	<b>31</b>
Индикаторное титрование цианида в области низких концентраций	<b>33</b>
Аналитические методы определения сульфида	<b>37</b>
Прямая калибровка	<b>37</b>
Титрование сульфида	<b>41</b>
Вычитание аналита	<b>43</b>
<b>5. Характеристики электрода</b>	<b>47</b>
Выходной сигнал электрода	<b>47</b>
Повторяемость	<b>48</b>
Влияние температуры	<b>48</b>
Мешающие ионы	<b>49</b>
Влияние pH	<b>50</b>
Комплексообразование	<b>50</b>
Теория работы	<b>51</b>
<b>6. Устранение неисправностей</b>	<b>53</b>
Перечень контрольных операций при поиске неисправностей	<b>55</b>
<b>7. Информация для заказа</b>	<b>59</b>
<b>8. Технические характеристики электрода</b>	<b>61</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 серебро/сульфид-селективного электрода (ИСЭ). Кроме того, руководство содержит описания общих аналитических процедур, характеристики электрода и описание теории его работы. Серебро/сульфид-селективные электроды обеспечивают простоту, высокую скорость, точность и экономичность измерений концентрации свободных ионов серебра или сульфид-ионов в водных растворах. Сульфид серебра ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) имеет крайне низкую растворимость, поэтому ионы серебра и сульфид-ионы практически никогда не присутствуют в одном и том же растворе. Серебро/сульфид-селективный электрод можно также использовать при определении низких концентраций цианидов и галидов методом титрования.

### **Комбинированный серебро/сульфид-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 серебро/сульфид-селективный электрод perfectION™ выпускается в модификациях с разъемом BNC (номер заказа 51344700) и разъемом Lemo (номер заказа 51344800) 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 серебро/сульфид-селективный электрод perfectION™
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 серебро/сульфидного электрода:  
Используйте раствор для заполнения электрода сравнения Ion Electrolyte B (номер заказа 51344751). Электролит Ion Electrolyte B поставляется в комплекте с электродом и может использоваться в большинстве случаев при измерении или титровании серебра и сульфидов. Он предназначен для снижения диффузных потенциалов и минимизации загрязнения растворов проб ионами серебра или сульфид-ионами.

Для высокоточных измерений концентрации ионов серебра рекомендуется использовать раствор для заполнения электрода сравнения Ion Electrolyte C (номер заказа 51344752).

Для высокоточных измерений концентрации сульфидов рекомендуется использовать раствор для заполнения электрода сравнения Ion Electrolyte A (номер заказа 51344750). Растворы для заполнения электрода сравнения Ion Electrolyte A и C обеспечивают достижение оптимальных температурных и временных характеристик электрода при изменении температуры проб.

7. Калибровочные стандарты и растворы регуляторов ионной силы

**Серебряные калибровочные стандарты и растворы регуляторов ионной силы:**

Стандартный раствор серебра 1 000 мг/л (номер заказа 51344770). Регулятор ионной силы (ISA) для твердотельных ион-селективных электродов (номер заказа 51344760). Используется для выравнивания ионной силы проб и стандартов.

**Указания по приготовлению:**

- **Стандартный раствор азотнокислого серебра ( $\text{AgNO}_3$ ) 0,1 моль/л** — приготовьте азотнокислое серебро класса чда путем распыления раствора и последующей сушки в печи при температуре  $150^\circ\text{C}$  в течение одного часа. Отвесьте 16,99 г обезвоженного азотнокислого серебра в мерную колбу емкостью 1 л. Растворите соль и долейте дистиллированную воду до отметки. Храните раствор в бутылки темного стекла в защищенном от света месте.
- **Стандартный раствор серебра 1000 мг/л** — приготовьте азотнокислое серебро класса чда путем распыления раствора и последующей сушки в печи при температуре  $150^\circ\text{C}$  в течение одного часа. Отвесьте 1,57 г сухого азотнокислого серебра в мерную колбу емкостью 1 л. Растворите соль и долейте дистиллированную воду до отметки. Храните раствор в бутылки темного стекла в защищенном от света месте.
- **Титрант для измерения низких концентраций хлоридов, раствор  $\text{AgNO}_3$  в концентрации  $2,82 \times 10^{-3}$  моль/л, эквивалентный 100 мг/л в пересчете на хлорид-ион** — приготовьте азотнокислое серебро класса чда путем распыления раствора и последующей сушки в печи при температуре  $150^\circ\text{C}$  в течение одного часа. Отвесьте 0,479 г сухого азотнокислого серебра в мерную колбу емкостью 1 л. Растворите соль и долейте дистиллированную воду до отметки. Храните раствор в бутылки темного стекла в защищенном от света месте.

**Антиоксидантный буфер, титрирующий раствор и калибровочные стандарты:**

*Примечание: для приготовления всех растворов необходимо использовать деаэрированную воду во избежание окисления.*

Антиоксидантный буфер

Стандартный сульфидный раствор 1 000 мг/л (номер заказа 51344781)

0,1 моль/л раствор перхлората свинца для титрования стандартных сульфидных растворов

### Указания по приготовлению:

- Антиоксидантный буфер — отвесить 17 г аскорбиновой кислоты ( $C_6H_8O_6$ , чда) в мерную колбу емкостью 500 мл. Добавить 475 мл гидроксида натрия (NaOH) в концентрации 2 моль/л с ЭДТА и тщательно перемешивать до полного растворения осадка.
- Приготовьте основной насыщенный раствор сульфида натрия, растворив приблизительно 100 г  $Na_2S \cdot 9H_2O$  (чда) в 100 мл дистиллированной, деаэрированной воды. Тщательно взболтайте раствор и оставьте его на ночь. Храните раствор в герметично закрытой бутылки под вытяжным шкафом.
- Свежий сульфидный стандарт необходимо готовить один раз в неделю: для этого отберите с помощью пипетки 10 мл основного раствора и введите в мерную колбу емкостью 1 мл. Добавьте 500 мл антиоксидантного буфера и разбавьте до отметки дистиллированной деаэрированной водой. По приведенной ниже формуле определите точную концентрацию,  $C$ , титрованием 10 мл стандарта перхлоратом свинца в концентрации 0,1 моль/л, используя серебро/сульфид-селективный электрод в качестве индикатора конечной точки.

$$C = 3206 (V_t / V_s)$$

где:

$C$  = концентрация сульфида в мг/л

$V_t$  = объем титранта в конечной точке

$V_s$  = объем стандарта (10 мл)

- Менее концентрированные сульфидные стандарты готовятся ежедневно путем последовательного разбавления недельного стандарта. Для того чтобы приготовить раствор десятикратного разбавления, с помощью пипетки введите 10 мл стандарта в мерную колбу емкостью 100 мл, добавьте 45 мл антиоксидантного буфера и разбавьте до отметки дистиллированной деаэрированной водой.

### 3. Подготовка к измерениям

#### Подготовка электрода

Снимите защитный транспортировочный колпачок с чувствительного элемента. Сохраните защитный колпачок. Залейте в электрод электролит Ion Electrolyte B или другой электролит, состав которого соответствует выполняемым измерениям.

- Электролит Ion Electrolyte B поставляется в комплекте с электродом и может использоваться в большинстве случаев при измерении или титровании серебра и сульфидов. Он предназначен для снижения диффузных потенциалов и минимизации загрязнения растворов проб ионами серебра или сульфид-ионами.
- Для высокоточных измерений концентрации ионов серебра рекомендуется использовать раствор для заполнения электрода сравнения Ion Electrolyte C. Он обеспечивает достижение оптимальных температурных и временных характеристик электрода при изменении температуры проб.
- Для высокоточных измерений концентрации сульфид-ионов рекомендуется использовать раствор для заполнения электрода сравнения Ion Electrolyte A. Он обеспечивает достижение оптимальных температурных и временных характеристик электрода при изменении температуры проб.

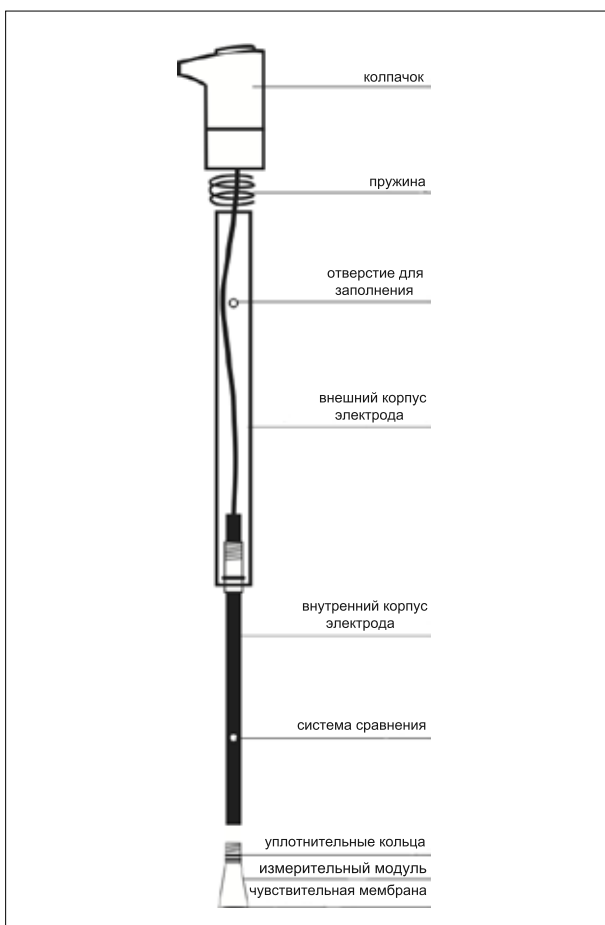
#### Заливка электролита:

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.



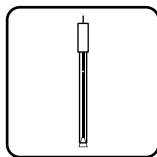
**Рис. 1.** Комбинированный серебро/сульфид-селективный электрод perfectION™

## Проверка функционирования электрода (крутизна)

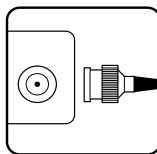
Описанную ниже процедуру можно использовать с большинством моделей измерителей для проверки функционирования электрода.

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

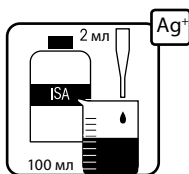
1. Если электрод хранился в сухом состоянии, выполните операции, описанные в разделе «Подготовка электрода».



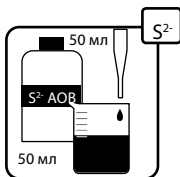
2. Подключите электрод к анализатору. Включите анализатор в режим измерения потенциала.



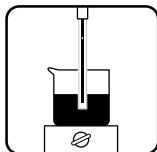
3. Для определения серебра: залейте 100 мл дистиллированной воды и 2 мл регулятора ионной силы в стакан емкостью 150 мл. Тщательно перемешайте раствор. При выполнении последующих операций используйте стандартный раствор серебра с концентрацией 0,1 моль/л или 1000 мг/л.



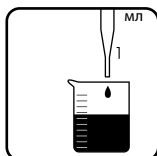
Для определения сульфидов: залейте 50 мл дистиллированной воды и 50 мл антиоксидантного буфера в стакан емкостью 150 мл. Тщательно перемешайте раствор. При выполнении последующих операций используйте стандартный сульфидный раствор с концентрацией 100 мг/л.



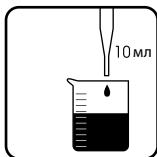
- 
4. Ополосните электрод дистиллированной водой, тщательно просушите салфеткой и погрузите его в раствор, приготовленный на шаге 3.



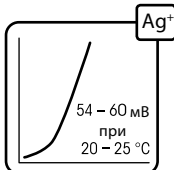
- 
5. Выберите соответствующий стандартный раствор. С помощью пипетки введите 1 мл стандарта в стакан и тщательно перемешайте раствор. После установления показаний запишите измеренную величину электродного потенциала в милливольтках.



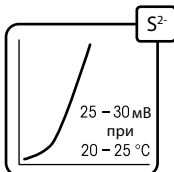
- 
6. С помощью пипетки введите 10 мл того же стандарта в тот же стакан и тщательно перемешайте раствор. После установления показаний запишите измеренную величину электродного потенциала в милливольтках.



- 
7. При определении серебра: в диапазоне температур раствора от 20 до 25°C разность двух измеренных значений потенциала должна лежать в пределах от 54 до 60 мВ.



При определении сульфидов: 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 серебро/сульфидного электрода из эпоксидного пластика устойчив к воздействию растворов неорганических веществ. Электрод допускается использовать для работы в повторно-кратковременном режиме в растворах, содержащих метанол или этанол.

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

Перед определением концентрации серебра, во избежание реакции с гидроксид-ионами, пробы необходимо подкислить до уровня pH менее 8 путем добавления 1 моль/л  $\text{HNO}_3$ . Уровень pH сульфидных проб необходимо поднять выше 12 добавлением антиоксидантного буфера, чтобы преобразовать соединения  $\text{HS}^-$  и  $\text{H}_2\text{S}$  в  $\text{S}^{2-}$ .

Не допускается наличие растворимых соединений ртути в серебряных пробах. Благодаря нерастворимости соединений  $\text{HgS}$  и  $\text{Hg}_2\text{S}$ , в сульфидных пробах ионы ртути отсутствуют.

## Рекомендации по выполнению измерений

Значения концентрации могут быть выражены в молях на литр (моль/л), миллиграммах на литр (мг/л) или любых других единицах концентрации.

**Таблица 1.** Коэффициенты пересчета единиц измерения концентрации серебра

моль/л	мг/л серебра (Ag <sup>+</sup> )
1,0	107 900
10 <sup>-1</sup>	10 790
10 <sup>-2</sup>	1 079
10 <sup>-3</sup>	107,9
9,27 x 10 <sup>-6</sup>	1

**Таблица 2.** Коэффициенты пересчета единиц измерения концентрации сульфид-ионов

моль/л	мг/л сульфида (S <sup>2-</sup> )
1,0	32 060
10 <sup>-1</sup>	3 206
10 <sup>-2</sup>	320,6
10 <sup>-3</sup>	32,06
3,12 x 10 <sup>-5</sup>	1

- Перемешивание всех стандартов и проб следует выполнять с одинаковой интенсивностью.
- Для выполнения калибровки используйте только свежеприготовленные стандартные растворы.
- Перед тем, как перенести электрод из одного раствора в другой, промойте его 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.
- Для исключения погрешностей измерения, связанных с передачей тепла от магнитной мешалки к перемешиваемому раствору, подложите под стакан прокладку из картона или пенополистирола.

- Проверяйте калибровку электрода через каждые два часа, помещая его в свежую аликвоту стандарта с наименьшей концентрацией, используемого для калибровки. Если изменение показаний превышает 2% при определении серебра или 4% — при определении сульфидов, следует повторить процедуру калибровки электрода.
- Если при погружении электрода в раствор на поверхности чувствительного элемента образуются воздушные пузырьки, извлеките электрод из раствора и снова погрузите его.
- Для проб с высокой ионной силой следует подготовить стандарты с фоновым составом, аналогичным составу пробы.
- Концентрированные пробы (с концентрацией серебра или сульфида свыше 1 моль/л) перед измерением следует разбавить.
- 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 дистиллированной воде с добавлением нескольких капель электролита. Электролит внутри электрода не должен испаряться, поскольку это приведет к кристаллизации.

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

Полировка чувствительной поверхности комбинированного серебро/сульфид-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 серебра 1 мг/л или  $10^{-5}$  моль/л в течение приблизительно 2 мин.

## Промывка комбинированного серебро/сульфид-селективного электрода

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

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



## **Порядок разборки комбинированного серебро/ сульфид-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.

## **Порядок сборки комбинированного серебро/сульфид- селективного электрода**

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

## 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 серебра с концентрацией 100 мг/л:** с помощью пипетки введите 10 мл стандарта 1000 мг/л в мерную колбу емкостью 100 мл. Долейте в колбу деионизированную воду до отметки и тщательно перемешайте.
2. **Для того чтобы приготовить стандартный 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 серебра с концентрацией 1 мг/л из стандартного раствора с концентрацией 100 мг/л:

$$C_1 = 100 \text{ мг/л}$$

$$V_1 = \text{неизвестный объем}$$

$$C_2 = 1 \text{ мг/л}$$

$$V_2 = 100 \text{ мл}$$

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

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

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

## 4. Аналитические методы

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

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

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

- **Метод стандартных добавок** полезен при измерении разбавленных проб, проверке результатов прямой калибровки (в отсутствие комплексообразователей) или при измерении общей концентрации иона в условиях превышающей концентрации комплексообразователей.

Электрод погружают в раствор пробы, затем добавляют к пробе аликвоту стандартного раствора, содержащего определяемые частицы. По разности значений потенциала, измеренных до и после добавления, определяют концентрацию иона в исходной пробе.

- **Метод стандартного вычитания** может использоваться в качестве быстрой модификации титрования или при определении ионов, для которых не существует устойчивых стандартов. Стехиометрическое соотношение между стандартом и пробой должно быть известно. В методе стандартного

вычитания используется электрод, чувствительный к ионам пробы. Кроме того, для этого метода требуются устойчивые стандарты, полностью реагирующие с определяемым ионом пробы в ходе реакции с известной стехиометрией.

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

Титрование объединяет количественные методы аналитического исследования, используемые для измерения концентрации вещества путем пошагового введения реагента (титранта), вступающего в реакцию с веществом пробы. Для определения конечной точки титрования могут использоваться измерительные электроды. Ион-селективные электроды особенно удобны в качестве детекторов конечной точки, поскольку цвет или

мутность раствора не влияют на их функционирование. Точность результатов, полученных методом титрования, приблизительно в десять раз превышает точность прямой калибровки.

Метод индикаторного титрования применяется для определения ионов, для которых не существует ион-селективных электродов. При использовании этого метода электрод регистрирует ионы реагента, добавленного к пробе перед началом титрования. Порядок измерения низких концентраций цианид-ионов в диапазоне от 0,03 мг/л с использованием серебро/сульфидного электрода описан в разделе **«Индикаторное титрование цианида в области низких концентраций»**.

## **Аналитические методы определения серебра**

### **Прямая калибровка**

Описанные ниже процедуры прямого измерения рекомендуется использовать в диапазонах умеренной и высокой концентрации. Концентрация серебра в пробах должна быть выше 1 мг/л ( $4,6 \times 10^{-6}$  моль/л в пересчете на  $\text{AgNO}_3$ ) — т.е. соответствовать линейному участку характеристики электрода.

### **Подготовка**

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»**.

Для проб с ионной силой 0,1 моль/л и выше следует подготовить стандарты с фоновым составом, аналогичным составу пробы.

Все серебросодержащие пробы и стандарты следует хранить в защищенном от света месте.

### Типичная кривая калибровки при определении серебра

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.

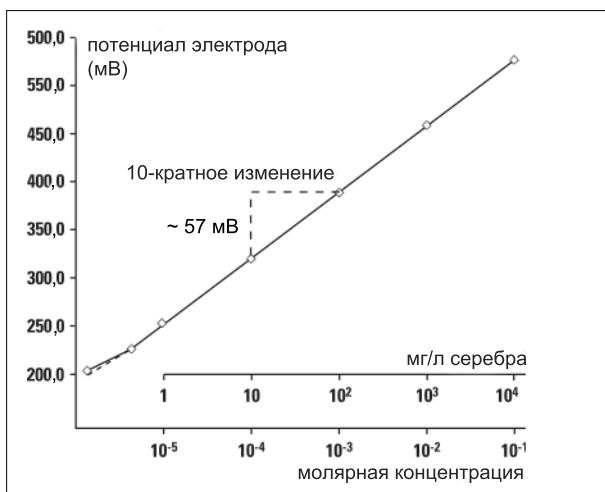


Рис. 2. Типичная кривая калибровки при определении серебра

## Порядок выполнения прямой калибровки с использованием иономера

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

1. Отмерьте 100 мл наименее концентрированного стандарта и 2 мл регулятора ионной силы и слейте растворы в стакан емкостью 150 мл. 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. Отмерьте 100 мл более концентрированного стандарта и 2 мл регулятора ионной силы и слейте растворы во второй стакан емкостью 150 мл. 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 54 до 60 мВ.
6. Отмерьте 100 мл пробы и 2 мл регулятора ионной силы и слейте растворы в чистый стакан емкостью 150 мл. Тщательно перемешайте 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. Например, к 50 мл стандартного раствора или раствора пробы следует добавить 1 мл регулятора ионной силы.



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

1. Включите анализатор в режим измерения потенциала.
2. Отмерьте 100 мл наименее концентрированного стандарта 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 наименее концентрированным стандартом. После установления показаний запишите результат измерения в милливольтх и соответствующее значение концентрации.
4. Отмерьте 100 мл более концентрированного стандарта и 2 мл регулятора ионной силы и слейте растворы во второй стакан емкостью 150 мл. Тщательно перемешайте 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. Отмерьте 100 мл пробы и 2 мл регулятора ионной силы и слейте растворы в чистый стакан емкостью 150 мл. Тщательно перемешайте раствор.
8. Ополосните электрод дистиллированной водой, тщательно просушите салфеткой и поместите в стакан с пробой. После установления показаний запишите измеренную величину потенциала в милливольтх.
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. Например, к 50 мл стандартного раствора или раствора пробы следует добавить 1 мл регулятора ионной силы.

## Измерения в области низких концентраций

Этот метод предназначен для измерения в растворах с концентрацией серебра, не превышающей 0,5 мг/л ( $4,6 \times 10^{-6}$  моль/л). Для растворов с низкой концентрацией серебра, но высокой общей ионной силой следует использовать этот же метод, приготовив калибровочные растворы с фоновым составом, аналогичным составу измеряемых проб. Для получения точных результатов измерений необходимо обеспечить соблюдение следующих условий:

- 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 серебра 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. Используйте стандарт с концентрацией серебра 10 мг/л или  $10^{-4}$  моль/л.

## Порядок калибровки и измерения в области низких концентраций

1. Отмерьте 100 мл дистиллированной воды и 1 мл разбавленного раствора регулятора ионной силы и слейте растворы в стакан емкостью 150 мл.
2. Ополосните электрод дистиллированной водой и поместите в стакан. Тщательно перемешайте раствор.
3. В соответствии с данными **табл. 3** по шагам введите в стакан смесь из стандартного раствора серебра с концентрацией 10 мг/л или  $10^{-4}$  моль/л и разбавленного раствора регулятора ионной силы. Запишите установившиеся показания в милливольтках 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 милливольтках.
7. По калибровочной кривой для нижнего диапазона концентраций определите концентрацию в пробе, соответствующую измеренному потенциалу.

**Таблица 3.** Калибровочная таблица для измерений в области низких концентраций

*Пошаговое добавление стандарта (с разбавленным регулятором ионной силы) к 100 мл дистиллированной воды и 1 мл раствора регулятором ионной силы.*

Шаг	Емкость пипетки	Добавляемый объем	Концентрация	
			мг/л	моль/л
1	1 мл	0,1 мл	0,01	$1,0 \times 10^{-7}$
2	1 мл	0,3 мл	0,04	$4,0 \times 10^{-7}$
3	1 мл	0,6 мл	0,10	$1,0 \times 10^{-6}$
4	2 мл	2,0 мл	0,30	$3,0 \times 10^{-6}$

## Добавление известного

Метод стандартных добавок удобен для измерения проб с концентрациями, соответствующими линейному участку характеристики электрода (выше 0,5 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.

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

**Таблица 4.** 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:

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

где:

$C_{\text{стандарта}}$  = 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:

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

где:

$Q$  = 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



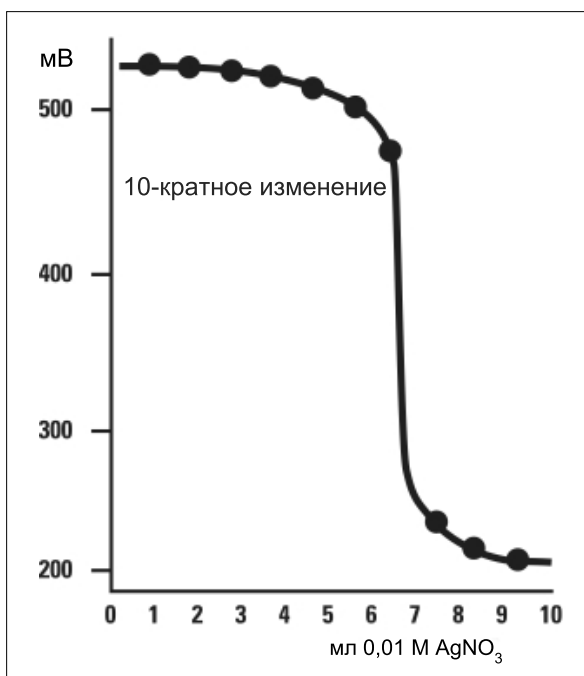
**Таблица 5. Значения Q, соответствующие изменению объема раствора на 10%.**

$\Delta E$	Отношение концентраций Q для различных значений крутизны электрода			
	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
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

$\Delta E$	Отношение концентраций Q для различных значений крутизны электрода			
	57,2	58,2	59,2	60,1
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
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
50,0	0,0139	0,0144	0,0150	0,0155
51,0	0,0132	0,0138	0,0143	0,0148
52,0	0,0126	0,0132	0,0137	0,0142
53,0	0,0121	0,0126	0,0131	0,0136
54,0	0,0116	0,0120	0,0125	0,0130
55,0	0,0110	0,0115	0,0120	0,0125
56,0	0,0106	0,0110	0,0115	0,0119
57,0	0,0101	0,0106	0,0110	0,0114
58,0	0,0097	0,0101	0,0105	0,0110
59,0	0,0093	0,0097	0,0101	0,0105
60,0	0,0089	0,0093	0,0097	0,0101

## Титрование хлорид-иона в области низких концентраций

Серебро/сульфид-селективный электрод позволяет с высокой точностью определять конечную точку при титровании серебросодержащих проб галидным стандартом и галидных проб — серебряным стандартом. Титрование хлорид-иона в области низких концентраций служит примером измерений такого типа. При условии точного соблюдения методики общая концентрация хлорид-ионов в пробе может быть определена с погрешностью не более  $\pm 0,1\%$ .



**Рис. 3.** Типичная кривая титрования 25 мл пробы с концентрацией хлорида 0,001 моль/л (до разбавления) раствором  $\text{AgNO}_3$  в концентрации 0,01 моль/л.

## Подготовка

1. Подготовьте электрод согласно указаниям раздела «Подготовка электрода».
2. Подключите электрод к анализатору.
3. Приготовьте титрирующий раствор с концентрацией, превышающей концентрацию проб в 10-20 раз, путем разбавления стандартного раствора серебра с концентрацией 0,1 моль/л.

## Титрование

1. Отмерьте 50 мл пробы в стакан емкостью 150 мл. Place the electrode into the sample. Тщательно перемешайте раствор.
2. 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.
3. Концентрация раствора пробы 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 серебряного титранта

ТИТР = титр серебряного титранта

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

$m$  = объем раствора пробы

## Индикаторное титрование цианида в области низких концентраций

Серебро/сульфид-селективный электрод можно использовать при определении низких концентраций цианида в диапазоне от 0,03 мг/л CN. В качестве индикатора к раствору добавляют небольшое количество  $KAg(CN)_2$ .  $Ag(CN)_2^-$  диссоциирует в растворе на цианид-ионы и ионы серебра, концентрацию которых измеряет электрод. Степень диссоциации зависит от концентрации свободных цианид-ионов, поэтому измеряемое значение концентрации серебра служит косвенным показателем концентрации цианида. В этом методе сульфид является мешающим ионом, который можно удалить путем осаждения кадмием. Этот метод не позволяет непосредственно измерять концентрацию цианида в комплексных соединениях с медью, никелем, кобальтом и железом. Для разрушения этих комплексов можно использовать метод дистилляции согласно ASTM Method D 2036, Section 12.2.

### Подготовка

1. Подготовьте электрод согласно указаниям раздела «Подготовка электрода». Подключите электрод к анализатору.
2. Приготовьте следующие растворы:  
Этилендиамин — безводный (чистота не хуже 98%) для удаления формальдегида. Титрант — азотнокислое серебро (1 мл = 1 мг CN). Измельчите приблизительно 5 г кристаллов азотнокислого серебра ( $AgNO_3$ ) класса чда и прокалите при температуре 150°C в течение одного часа. Отвесьте 3,265 г обезвоженного азотнокислого серебра в мерную колбу емкостью 1 л, долейте дистиллированную воду до отметки и тщательно перемешайте раствор.

Разбавитель NaOH (для разбавления стандартных растворов цианида) — отвесьте 25 г гидроксида натрия (NaOH) чда в мерную колбу емкостью 1 л, долейте дистиллированную воду до отметки и тщательно перемешайте раствор.

Калий дицианоаргентат [ $KAg(CN)_2$ ] — чда или эквивалентный, можно заказать у поставщиков реагентов для процессов гальванического осаждения.

Индикатор/буфер — отвесьте 33 г динатрийфосфата ( $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ ) чда в мерную колбу емкостью 100 мл и добавьте 80 мл дистиллированной воды. Тщательно перемешивайте раствор в течение 30 мин. Добавьте в колбу 2,2 г гидроксида натрия (NaOH) чда, 0,1 г калий дицианоаргентата [ $KAg(CN)_2$ ] и 3,4 мл

этилендиамина и тщательно перемешивайте раствор до полного растворения осадка. Долейте в колбу дистиллированную воду до отметки и тщательно перемешайте раствор.

Проверьте раствор перед использованием: не используйте его в случае выпадения осадка.

Цианид калия (основной раствор 1 000 мг/л, 1 мл = приблизительно 1 мг CN). Растворите приблизительно 2 г гидроксида натрия (NaOH) чда и 2,51 г цианида калия (KCN) чда в 1 л дистиллированной воды.

Осторожно! KCN чрезвычайно ядовит. Избегайте вдыхания паров и попадания на кожу.

### Стандартизация основного раствора KCN

1. Выполните стандартизацию основного раствора KCN путем титрования его титрирующим раствором азотнокислого серебра. С помощью пипетки введите 20 мл основного раствора KCN в стакан емкостью 150 мл. Погрузите серебро/сульфид-селективный электрод в раствор и осторожно помешайте его.
2. Отредактируйте шаблон метода титрования «EQP», входящий в состав ПО титраторов Tx Excellence и G20 Compact, и выполните титрование до точки эквивалентности (EQP). Точка эквивалентности — это точка, соответствующая максимальному наклону кривой титрования. Объем титранта, добавленного к моменту достижения этой точки, обозначается как VEQ.
3. Приготовьте контрольный раствор, растворив 2 г NaOH чда в 1 л дистиллированной воды. Выполните титрование 20 мл контрольного раствора, используя встроенный шаблон метода титрования «Blank with EQP» (контрольное титрование до точки эквивалентности) титратора Tx Excellence или G20 Compact. Результат будет сохранен как контрольное значение в данных конфигурации соответствующего титратора.
4. Рассчитайте концентрацию цианида в основном растворе по следующей формуле:

$$\text{CN}^- (\text{мг/л}) = (A - B) * 1\,000/C$$

где:

A = величина VEQ (в миллилитрах), полученная при титровании раствора цианида,

B = контрольное значение (в миллилитрах), полученное при титровании контрольного раствора,

C = объем основного раствора цианида (в миллилитрах), использованный при титровании.

5. Из-за постепенного снижения концентрации процедуру стандартизации основного раствора необходимо выполнять еженедельно.
6. Готовьте цианидный стандарт 100 мг/л ежедневно, разбавляя основной раствор разбавителем на базе NaOH. Для приготовления раствора с концентрацией 100 мг/л необходимо отмерить определенный объем основного раствора,  $V$ , в мерную колбу емкостью 100 мл. Величина  $V$  рассчитывается по приведенной ниже формуле, где  $D$  — это концентрация основного раствора цианида (в мг/л).

$$V = 10\,000/D$$

7. Стандарты с концентрацией 10 мг/л и 1 мг/л также следует готовить ежедневно путем последовательного разбавления разбавителем на базе NaOH. Аналогично готовятся стандарты в концентрации 0,1 мг/л и 0,01 мг/л для измерений в области низких концентраций цианида.

## Подготовка к измерениям проб

1. Подготовьте электрод согласно указаниям раздела «Подготовка электрода». Подключите электрод к анализатору.
2. Используйте два стандарта, приготовленных на шаге 7. Все пробы и стандарты должны иметь одну и ту же температуру.

## Порядок измерения с индикатором/буфером с использованием иономера

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

1. Отмерьте по 100 мл стандартов и пробы в отдельные стаканы емкостью 150 мл. Добавьте в каждый стакан по 2 мл индикатора/буфера. Тщательно перемешайте растворы.
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. 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 стандарта.

4. Повторите шаг 3 для всех стандартов, последовательно переходя от менее концентрированных стандартов к более концентрированным. Результирующая крутизна электрода должна лежать в пределах от 58 до 61 мВ на декаду.
5. Ополосните электрод дистиллированной водой, тщательно просушите салфеткой и поместите в стакан с пробой. Считайте значение концентрации пробы на дисплее измерителя.

### **Порядок измерения с индикатором/буфером с использованием измерителя потенциала**

1. Отмерьте по 100 мл стандартов и пробы в отдельные стаканы емкостью 150 мл. Добавьте в каждый стакан по 2 мл индикатора/буфера. Тщательно перемешайте растворы.
2. 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.
3. 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.
4. Повторите шаг 3 для всех стандартов, последовательно переходя от менее концентрированных стандартов к более концентрированным.
5. Постройте калибровочную кривую на бумаге с полулогарифмической сеткой, откладывая измеренные значения электродных потенциалов в линейном масштабе от оси концентраций, имеющей логарифмический масштаб. См. рис. 2.
6. Ополосните электрод дистиллированной водой, тщательно просушите салфеткой и поместите в стакан с пробой. После установления показаний запишите измеренную величину потенциала в милливольтх.
7. По калибровочной кривой, построенной на шаге 5, определите неизвестную величину концентрации пробы.



# Аналитические методы определения сульфида

## Прямая калибровка

Описанные ниже процедуры прямого измерения рекомендуется использовать для определения высоких уровней концентрации сульфида. Концентрация сульфида в пробах должна быть выше 0,32 мг/л ( $1 \times 10^{-5}$  моль/л) — т.е. соответствовать линейному участку характеристики электрода.

## Подготовка

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.

Все пробы и стандарты должны иметь одну и ту же температуру. Сведения о зависимости характеристик электрода от температуры см. в разделе «Влияние температуры».

Для проб с ионной силой 0,1 моль/л и выше следует подготовить стандарты с фоновым составом, аналогичным составу пробы.

Для приготовления сульфидных стандартов следует использовать только деаэрированную воду во избежание окисления сульфида.

Все пробы и стандарты необходимо разбавлять антиоксидантным буфером в отношении 1:1. Например, к 25 мл раствора пробы следует добавить 25 мл антиоксидантного буфера.

Сульфидные пробы необходимо разбавлять антиоксидантным буфером в отношении 1:1 сразу после отбора, за исключением тех случаев, когда измерение выполняется методом вычитания аналита.

**Примечание:** сульфидные пробы, которые уже были защищены антиоксидантным буфером, не следует дополнительно разбавлять антиоксидантным буфером перед измерением.

### Типичная кривая калибровки при определении сульфида

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.

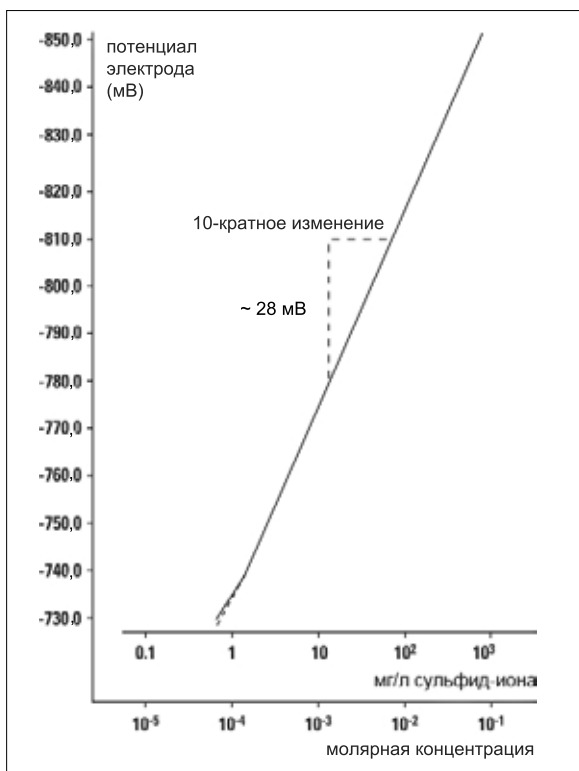


Рис. 4. Типичная кривая калибровки при определении сульфида

## **Порядок выполнения прямой калибровки с использованием иономера**

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

1. Отмерьте 25 мл наименее концентрированного стандарта и 25 мл антиоксидантного буфера и слейте растворы в стакан емкостью 150 мл. 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. Отмерьте 25 мл более концентрированного стандарта и 25 мл антиоксидантного буфера и слейте растворы во второй стакан емкостью 150 мл. 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.
6. Отмерьте 25 мл пробы и 25 мл антиоксидантного буфера и слейте растворы в чистый стакан емкостью 150 мл. Тщательно перемешайте раствор.

Примечание: Пробы, которые уже были защищены антиоксидантным буфером, не следует дополнительно разбавлять антиоксидантным буфером перед измерением.

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 антиоксидантного буфера. Например, к 50 мл стандартного раствора или раствора пробы следует добавить 50 мл антиоксидантного буфера.

## Порядок выполнения прямой калибровки с использованием измерителя потенциала

1. Включите анализатор в режим измерения потенциала.
2. Отмерьте 25 мл наименее концентрированного стандарта и 25 мл антиоксидантного буфера и слейте растворы в стакан емкостью 150 мл. Тщательно перемешайте 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. Отмерьте 25 мл более концентрированного стандарта и 25 мл антиоксидантного буфера и слейте растворы во второй стакан емкостью 150 мл. Тщательно перемешайте 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. Отмерьте 25 мл пробы и 25 мл антиоксидантного буфера и слейте растворы в чистый стакан емкостью 150 мл. Тщательно перемешайте раствор.

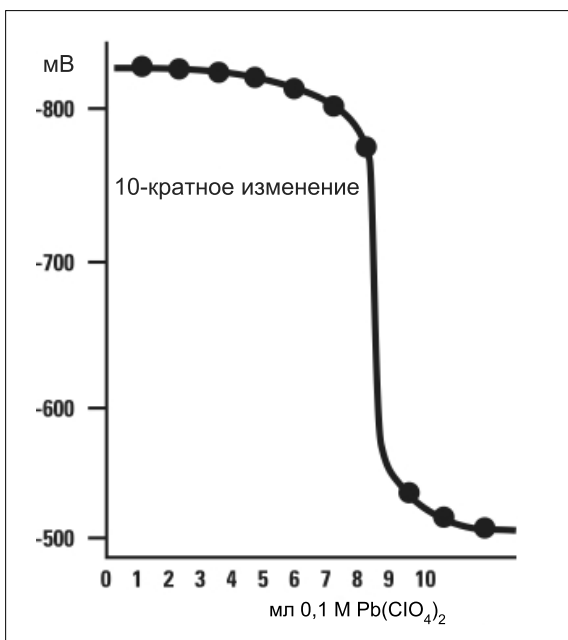
**Примечание:** *Пробы, которые уже были защищены антиоксидантным буфером, не следует дополнительно разбавлять антиоксидантным буфером перед измерением.*

8. Ополосните электрод дистиллированной водой, тщательно просушите салфеткой и поместите в стакан с пробой. После установления показаний запишите измеренную величину потенциала в милливольтх.
9. По калибровочной кривой, построенной на шаге 6, определите неизвестную величину концентрации пробы.

## Титрование сульфида

Титрование является рекомендуемым методом измерения для сульфидных проб. Для получения точных результатов титрование следует использовать для определения растворов с концентрацией сульфида менее 0,32 мг/л ( $1 \times 10^{-5}$  моль/л).

Для титрования сульфида можно использовать стандартный раствор перхлората свинца. В процессе титрования сульфидных проб получается очень резкая конечная точка, даже при низких уровнях концентрации сульфида. При условии точного соблюдения методики общая концентрация сульфид-ионов в пробе может быть определена с погрешностью не более  $\pm 0,1\%$ .



**Рис. 5.** Типичная кривая титрования 25 мл пробы с концентрацией сульфида 0,03 моль/л (до разбавления) раствором  $Pb(ClO_4)_2$  в концентрации 0,01 моль/л.

## Подготовка

1. Подготовьте электрод согласно указаниям раздела «Подготовка электрода».
2. Подключите электрод к анализатору.
3. Приготовьте титрирующий раствор с концентрацией, превышающей концентрацию проб в 10-20 раз, путем разбавления стандартного раствора перхлората свинца с концентрацией 0,1 моль/л.

## Титрование

1. Отмерьте 50 мл пробы (предварительно разбавленной антиоксидантным буфером в отношении 1:1) в стакан емкостью 150 мл. Поместите электрод в стакан с пробой. Тщательно перемешайте раствор.
2. Отредактируйте шаблон метода титрования «EQP», входящий в состав ПО титраторов Tx Excellence и G20 Compact, и выполните титрование до точки эквивалентности (EQP). Точка эквивалентности — это точка, соответствующая максимальному наклону кривой титрования (точка перегиба). См. рис. 5.  
Концентрация раствора пробы 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 серебряного титранта

ТИТР = титр свинцового титранта

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

$m$  = объем раствора пробы

## Вычитание анализа

Метод вычитания анализа рекомендуется для выполнения разовых измерений сульфида, поскольку он предполагает использование серебряного стандартного раствора вместо быстро окисляющегося сульфидного стандарта. Пробы не должны содержать соединений, реагирующих с серебром (например, галидных ионов или антиоксидантного буфера для сульфидных растворов). Все пробы и стандарты должны иметь одну и ту же температуру. Концентрация всех растворов измеряется в молях на литр (моль/л).

### Подготовка

**Примечание:** при использовании этого метода не следует разбавлять пробы антиоксидантным буфером.

1. Подготовьте электрод согласно указаниям раздела «Подготовка электрода».
2. Подключите электрод к анализатору.
3. Приготовьте стандартный раствор серебра с концентрацией, приблизительно соответствующей половине предполагаемой концентрации сульфида в пробах, путем разбавления стандартного раствора азотнокислого серебра с концентрацией 0,1 моль/л. Добавьте 2 мл регулятора ионной силы (номер заказа 51344760) на каждые 100 мл стандарта.
4. Определите крутизну электрода в соответствии с указаниями раздела «Проверка функционирования электрода (крутизна)».
5. Ополосните электрод дистиллированной водой.

### Порядок измерения методом вычитания анализа с использованием иономера

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

1. Отмерьте 100 мл стандартного раствора серебра в стакан. Ополосните электрод дистиллированной водой, тщательно просушите салфеткой и поместите в стакан со стандартным раствором. Тщательно перемешайте раствор.
2. После установления показаний отрегулируйте измеритель согласно указаниям руководства по эксплуатации таким

образом, чтобы его показания соответствовали номинальной концентрации стандарта.

3. С помощью пипетки введите 10 мл сульфидной пробы в стакан со стандартным раствором серебра. Тщательно перемешайте раствор.
4. После установления показаний запишите измеренную величину концентрации раствора пробы.

### Порядок измерения методом вычитания аналита с использованием измерителя потенциала

1. Включите анализатор в режим измерения потенциала.
2. Отмерьте 100 мл стандартного раствора серебра в стакан. Ополосните электрод дистиллированной водой, тщательно просушите салфеткой и поместите в стакан со стандартным раствором. Тщательно перемешайте раствор.
3. После установления показаний запишите измеренную величину потенциала в милливольтгах.
4. С помощью пипетки введите 10 мл сульфидной пробы в стакан со стандартным раствором серебра. Тщательно перемешайте раствор.
5. После установления показаний запишите измеренную величину потенциала в милливольтгах.
6. Рассчитайте изменение потенциала  $\Delta E$  путем вычитания первого результата измерения из второго.
7. По табл. 6 определите величину  $Q$ , соответствующую изменению потенциала  $\Delta E$ . Рассчитайте исходную концентрацию сульфида в пробе в молях на литр (моль/л) по следующей формуле:

$$C_{\text{пробы}} = 0,5 Q * C_{\text{стандарта}}$$

где:

$C_{\text{стандарта}}$  = концентрация стандартного раствора серебра  
(моль/л)

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

$Q$  = значение из табл. 6



**Таблица 6. Значения Q для метода вычитания аналита**

$\Delta E$	Отношение концентраций Q для различных значений крутизны электрода			
	-28,6	-29,1	-29,6	-30,1
5,0	0,503	0,487	0,472	0,458
5,2	0,539	0,523	0,507	0,493
5,4	0,575	0,558	0,542	0,527
5,6	0,610	0,593	0,576	0,561
5,8	0,645	0,628	0,611	0,595
6,0	0,680	0,662	0,645	0,629
6,2	0,715	0,696	0,679	0,662
6,4	0,749	0,730	0,712	0,695
6,6	0,783	0,764	0,745	0,728
6,8	0,817	0,797	0,778	0,761
7,0	0,851	0,830	0,811	0,793
7,2	0,884	0,863	0,843	0,825
7,4	0,917	0,896	0,876	0,857
7,6	0,950	0,928	0,908	0,888
7,8	0,982	0,960	0,939	0,920
8,0	1,014	0,992	0,971	0,951
8,2	1,046	1,024	1,002	0,982
8,4	1,078	1,055	1,033	1,012
8,6	1,109	1,086	1,064	1,043
8,8	1,141	1,117	1,094	1,073
9,0	1,172	1,148	1,124	1,103
9,2	1,202	1,178	1,154	1,133
9,4	1,233	1,208	1,184	1,162
9,6	1,263	1,238	1,214	1,191
9,8	1,293	1,268	1,243	1,221
10,0	1,323	1,297	1,272	1,249
10,2	1,352	1,326	1,301	1,278
10,4	1,381	1,355	1,330	1,306
10,6	1,410	1,384	1,358	1,334
10,8	1,439	1,412	1,386	1,362
11,0	1,468	1,441	1,414	1,390
11,2	1,496	1,469	1,442	1,418
11,4	1,524	1,497	1,470	1,445
11,6	1,552	1,524	1,497	1,472
11,8	1,580	1,552	1,524	1,499
12,0	1,607	1,579	1,551	1,526
12,2	1,634	1,606	1,578	1,552
12,4	1,661	1,633	1,605	1,579
12,6	1,688	1,659	1,631	1,605
12,8	1,715	1,685	1,657	1,631
13,0	1,741	1,712	1,683	1,656
13,2	1,767	1,737	1,709	1,682
13,4	1,793	1,763	1,734	1,707
13,6	1,819	1,789	1,759	1,732
13,8	1,844	1,814	1,784	1,757
14,0	1,870	1,839	1,809	1,782
14,2	1,895	1,864	1,834	1,806
14,4	1,920	1,889	1,859	1,831
14,6	1,944	1,913	1,883	1,855
14,8	1,969	1,938	1,907	1,879
15,0	1,993	1,962	1,931	1,903
15,5	2,053	2,021	1,990	1,961
16,0	2,112	2,080	2,048	2,019
16,5	2,169	2,137	2,105	2,076
17,0	2,226	2,193	2,161	2,131

$\Delta E$	Отношение концентраций Q для различных значений крутизны электрода			
	-28,6	-29,1	-29,6	-30,1
17,5	2,281	2,248	2,215	2,185
18,0	2,335	2,302	2,269	2,239
18,5	2,388	2,355	2,322	2,291
19,0	2,440	2,406	2,373	2,342
19,5	2,491	2,457	2,424	2,393
20,0	2,541	2,507	2,473	2,442
20,5	2,590	2,556	2,522	2,491
21,0	2,638	2,604	2,570	2,538
21,5	2,685	2,651	2,617	2,585
22,0	2,731	2,697	2,663	2,631
22,5	2,777	2,742	2,708	2,676
23,0	2,821	2,786	2,752	2,720
23,5	2,864	2,829	2,795	2,763
24,0	2,907	2,872	2,837	2,805
24,5	2,949	2,914	2,879	2,847
25,0	2,990	2,954	2,920	2,888
25,5	3,030	2,995	2,960	2,928
26,0	3,069	3,034	2,999	2,967
26,5	3,107	3,072	3,038	3,006
27,0	3,145	3,110	3,076	3,044
27,5	3,182	3,147	3,113	3,081
28,0	3,218	3,183	3,149	3,117
28,5	3,254	3,219	3,185	3,153
29,0	3,289	3,254	3,220	3,188
29,5	3,323	3,288	3,254	3,222
30,0	3,356	3,322	3,288	3,256
31,0	3,421	3,387	3,353	3,321
32,0	3,483	3,449	3,416	3,384
33,0	3,543	3,509	3,476	3,445
34,0	3,601	3,567	3,534	3,503
35,0	3,656	3,623	3,590	3,560
36,0	3,709	3,676	3,644	3,614
37,0	3,760	3,728	3,696	3,666
38,0	3,809	3,777	3,745	3,716
39,0	3,856	3,824	3,793	3,764
40,0	3,901	3,870	3,839	3,811
41,0	3,944	3,914	3,884	3,855
42,0	3,986	3,956	3,926	3,898
43,0	4,026	3,996	3,967	3,940
44,0	4,064	4,035	4,007	3,979
45,0	4,101	4,073	4,045	4,018
46,0	4,137	4,109	4,081	4,055
47,0	4,171	4,143	4,116	4,090
48,0	4,203	4,177	4,150	4,124
49,0	4,235	4,209	4,182	4,157
50,0	4,265	4,239	4,213	4,188
51,0	4,294	4,269	4,243	4,219
52,0	4,322	4,297	4,272	4,249
53,0	4,349	4,324	4,300	4,277
54,0	4,374	4,351	4,327	4,304
55,0	4,399	4,376	4,352	4,330
56,0	4,423	4,400	4,377	4,355
57,0	4,446	4,423	4,401	4,380
58,0	4,467	4,446	4,424	4,403
59,0	4,488	4,467	4,446	4,425
60,0	4,509	4,488	4,467	4,447

## 5. Характеристики электрода

### Выходной сигнал электрода

График зависимости потенциала электрода от концентрации ионов серебра, построенный в полулогарифмическом масштабе, имеет вид прямой линии с наклоном от 54 до 60 мВ на декаду вплоть до значений концентрации  $10^{-6}$  моль/л. См. рис. 2.

График зависимости потенциала электрода от концентрации сульфид-ионов, построенный в полулогарифмическом масштабе, имеет вид прямой линии с наклоном от -25 до -30 мВ на декаду вплоть до значений концентрации  $10^{-5}$  моль/л. См. рис. 4.

Время установления сигнала электрода (время, за которое потенциал электрода достигает 99% от установившегося значения) в диапазоне концентраций, соответствующих линейному участку характеристики электрода, не превышает одной минуты. Вне пределов линейного участка время установления варьирует от нескольких секунд в концентрированных растворах до нескольких минут вблизи нижнего предела чувствительности. См. рис. 6.

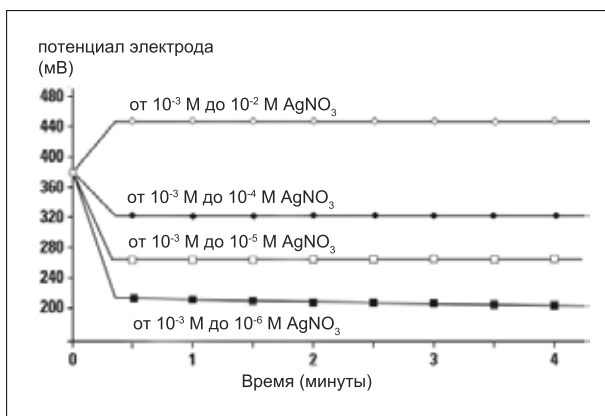


Рис. 6. Типичная реакция электрода на изменение концентрации  $\text{AgNO}_3$

## 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, для прямых измерений концентрации серебра можно получить повторяемость на уровне  $\pm 2\%$ , для прямых измерений концентрации сульфида — 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  $1^\circ\text{C}$  приведет к возникновению погрешности в 2% при определении серебра, и в 4% — при определении сульфида. 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. 7. В случае изменения температуры необходимо выполнить процедуры калибровки измерителя и электрода.

Электрод может работать в диапазоне температур от 0 до  $100^\circ\text{C}$  при условии достижения теплового равновесия. Если измерения выполняются при температурах, существенно отличающихся от комнатной, калибровочные стандарты и пробы должны иметь одинаковую температуру. Измерения в растворах с температурой выше  $80^\circ\text{C}$  допускается выполнять только периодически.

Раствор для заполнения электрода сравнения Ion Electrolyte A минимизирует диффузные потенциалы на переходе и обеспечивает достижение оптимальных температурных и временных характеристик электрода при измерении концентрации сульфида. Раствор для заполнения электрода сравнения Ion Electrolyte A образует изопотенциальную точку при концентрации  $3 \times 10^{-5}$  моль/л  $\text{S}^{2-}$ . При измерении концентрации серебра достижение оптимальных температурных и временных характеристик

электрода обеспечивает раствор для заполнения электрода сравнения Ion Electrolyte C. Раствор для заполнения электрода сравнения Ion Electrolyte C образует изопотенциальную точку при концентрации  $2 \times 10^{-3}$  моль/л  $\text{Ag}^+$ .

Изопотенциальная точка соответствует концентрации, при которой потенциал электрода не изменяется с температурой. Поскольку изопотенциальные точки для обоих электролитов известны, комбинированный серебро/сульфид-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, благодаря чему повысится точность результатов измерений.

**Таблица 7.** Теоретические значения крутизны электрода при различных температурах

Температура (°C)	Крутизна для серебра (мВ)	Крутизна для сульфида (мВ)
0	54,2	- 27,1
10	56,2	- 28,1
20	58,2	- 29,1
25	59,2	- 29,6
30	60,1	- 30,1
40	62,1	- 31,1
50	64,1	- 32,1

## Мешающие ионы

Не допускается наличие ртути в серебряных пробах. Поскольку  $\text{HgS}$  и  $\text{Hg}_2\text{S}$  имеют крайне низкую растворимость, в сульфидных пробах ртуть присутствовать не будет. При определении серебра мешающее действие оказывают белки, содержащиеся в пробах пищевых продуктов и биологических образцов. Для устранения мешающего влияния белков пробу следует подкислить, доведя pH раствора до уровня 2-3 путем добавления 1 моль/л  $\text{HNO}_3$ . Чувствительный элемент электрода окисляется под воздействием  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

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 выдержать в течение 30 мин в 0,2 моль/л растворе азотнокислого серебра.

## Влияние pH

В основных растворах, не содержащих аммония, серебро реагирует с гидроксид-ионами, выпадая в осадок в виде  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Этого можно избежать, немного подкисляя растворы до уровня pH ниже 8 с помощью раствора  $\text{HNO}_3$  в концентрации 1 моль/л.

Ионы водорода связывают сульфид-ионы в комплексы, образуя бисульфид-ион ( $\text{HS}^-$ ) и сероводород ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Чем ниже уровень pH, тем больше сульфид-ионов будет связано в комплексах. В кислых растворах сульфид находится, главным образом, в виде  $\text{H}_2\text{S}$ . В диапазоне промежуточных значений pH (приблизительно до pH 12) практически весь сульфид существует в виде  $\text{HS}^-$ . Только в сильно основных растворах сульфид остается в виде свободного иона ( $\text{S}^{2-}$ ). Добавление антиоксидантного буфера ко всем пробам и стандартам позволяет поддерживать постоянный уровень ионов  $\text{S}^{2-}$ .

## Комплексообразование

Как для ионов серебра, так и для сульфид-ионов, общую концентрацию ( $C_t$ ) составляют свободные ионы ( $C_f$ ) и связанные либо входящие в комплексы ионы ( $C_b$ ):

$$C_t = C_f + C_b$$

Поскольку электрод реагирует только на свободные ионы, в присутствии любых комплексообразователей измеренные значения концентрации серебра или сульфида окажутся заниженными. Для измерения концентрации серебра в присутствии комплексообразователей рекомендуется использовать метод стандартных добавок.

Ионы серебра в растворах образуют комплексы со многими химическими соединениями, включая такие

распространенные, как ЭДТА и другие хелатообразователи, аммиак, тиосульфат и цианид.

Сульфид образует комплексы с ионом водорода ( $\text{HS}^-$  и  $\text{H}_2\text{S}$ ). Кроме того, сульфид-ион образует растворимые комплексы с элементарной серой, ионами олова, сурьмы и мышьяка.

## Теория работы

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

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

где:

$E$  = измеренный электродный потенциал

$E_0$  = потенциал электрода сравнения (константа)

$A$  = уровень активности ионов серебра/сульфид-ионов в растворе

$S$  = крутизна электрода (приблизительно 57 мВ на декаду для серебра и 27 мВ на декаду для сульфида)

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

$$A = y_i \cdot C_i$$

Коэффициенты активности ионов представляют собой переменные величины с сильной зависимостью от общей

ионной силы. Ионная сила определяется следующим образом:

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

где:

$C_i$  = концентрация i-го иона

$Z_i$  = заряд i-го иона

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

Если фоновая ионная сила велика и постоянна относительно концентрации измеряемого иона, коэффициент активности также является постоянной величиной, а активность прямо пропорциональна концентрации. Для того чтобы фоновая ионная сила сохраняла высокое и относительно постоянное значение, ко всем пробам и стандартным растворам серебра добавляют регулятор ионной силы (ISA).

К сульфидным растворам добавляют соответствующий антиоксидантный буфер, чтобы защитить стандарты и пробы от окисления, освободить сульфид-ионы от водородных ионов и выровнять фоновую ионную силу. Допускается использовать и другие растворы, которые не содержат ионов, являющихся мешающими по отношению к серебро/сульфид-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.

Растворы для заполнения электродов сравнения perfectION™ специально разработаны с учетом требований, предъявляемых к электродам сравнения. Положительные и отрицательные ионы в электролите имеют одинаковую подвижность. Поэтому скорости, с которыми положительные и отрицательные ионы в электролите диффундируют в раствор пробы, максимально близки друг к другу. Если скорости переноса положительного и отрицательного зарядов в раствор пробы равны, разность потенциалов, возникающая на границе раздела, будет минимальной.

## 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 или антиоксидантный буфер 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. описания процедур прямой калибровки при определении серебра и сульфида. 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»** и **«Мешающие ионы»**.

## Метод

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

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

## Перечень контрольных операций при поиске неисправностей

**Признак неисправности: показания вне пределов измерения или вне рабочего диапазона**

Электрод загрязнен — см. указания по очистке электрода в разделе «Техническое обслуживание электрода».

Сухая диафрагма электрода — нажмите на колпачок электрода, чтобы слить несколько капель электролита.

Не залит электролит — залейте электролит до уровня заливочного отверстия электрода. См. дополнительные сведения в разделе «Подготовка электрода».

Воздушные пузырьки на чувствительном элементе — удалите пузырьки, осторожно постукивая по корпусу электрода.

Электрод не погружен в раствор — погрузите электрод в раствор.

Электрод неправильно подключен к измерителю — отключите и снова подключите электрод к измерителю.

Неисправность измерителя/титратора — см. руководство по эксплуатации измерителя/титратора.

**Признак неисправности: низкое или нулевое значение крутизны электрода**

Недостаточное количество электролита в электроде — залейте электролит до уровня заливочного отверстия электрода.

Электрод загрязнен — см. указания по очистке электрода в разделе «Техническое обслуживание электрода».

Сухая диафрагма электрода — нажмите на колпачок электрода, чтобы слить несколько капель электролита.

**стандартные растворы загрязнены или приготовлены неправильно — приготовьте свежие стандартные растворы.**

Не используется регулятор ионной силы либо антиоксидантный буфер — при определении серебра ко всем стандартам и пробам необходимо добавлять регулятор ионной силы. При определении сульфида ко всем стандартам и пробам необходимо добавлять соответствующий антиоксидантный буфер, за исключением тех случаев, когда используется метод вычитания аналита. См. сведения о регуляторе ионной силы и антиоксидантном буфере в разделах «Необходимое оборудование» и «Аналитические методы».

Электрод подвергается воздействию мешающих ионов — см. указания по очистке электрода в разделе «Техническое обслуживание электрода».

**Признак неисправности: повышенное значение крутизны при измерении сульфида**

Происходит окисление сульфида — во избежание окисления для приготовления сульфидных стандартов следует использовать только деаэрированную воду.

**Признак неисправности: неустойчивые показания (показания постоянно или очень быстро меняются)**

Недостаточное количество электролита в электроде — залейте электролит до уровня заливочного отверстия электрода.

Электрод загрязнен — см. указания по очистке электрода в разделе «Техническое обслуживание электрода».

Сухая диафрагма электрода — нажмите на колпачок электрода, чтобы слить несколько капель электролита.

Не используется регулятор ионной силы либо антиоксидантный буфер — при определении серебра ко всем стандартам и пробам необходимо добавлять регулятор ионной силы. При определении сульфида ко всем стандартам и пробам необходимо добавлять соответствующий антиоксидантный буфер, за исключением тех случаев, когда используется метод вычитания аналита. См. сведения о регуляторе ионной силы и антиоксидантном буфере в раздела «Необходимое оборудование» и «Аналитические методы».

Воздушные пузырьки на чувствительном элементе — удалите пузырьки, осторожно постукивая по корпусу электрода.

Неправильное заземление измерителя/титратора или мешалки — проверьте цепи заземления измерителя/титратора и мешалки.

Неисправность измерителя/титратора — см. руководство по эксплуатации измерителя/титратора.

**Признак неисправности: ошибочные результаты измерений (при правильной калибровочной кривой)**

Стандартные растворы загрязнены или приготовлены неправильно — приготовьте свежие стандартные растворы.

Несоответствующий масштаб бумаги с полулогарифмической сеткой — см. раздел «Прямая калибровка».

Неправильный знак значения потенциала — значения потенциала необходимо записывать с учетом знака.

Несоответствующие единицы измерения — используйте соответствующий переводной коэффициент. При определении серебра:  $10^{-3}$  моль/л = 107,9 мг/л. При определении сульфида:  $10^{-3}$  моль/л = 32,06 мг/л.

Комплексообразователи в пробе — используйте метод стандартных добавок, метод титрования или процедуру расщепления комплексов.

Регулятор ионной силы или антиоксидантный буфер был добавлен к стандартам, но не был добавлен к пробам — регулятор ионной силы или антиоксидантный буфер необходимо добавлять в равных пропорциях ко всем стандартам и пробам.

**Признак неисправности: дрейф (показания медленно меняются в одном направлении)**

Недостаточное количество электролита в электроде — залейте электролит до уровня заливочного отверстия электрода.

Электрод загрязнен — см. указания по очистке электрода в разделе **«Техническое обслуживание электрода»**.

Сухая диафрагма электрода — нажмите на колпачок электрода, чтобы слить несколько капель электролита.

Пробы и стандарты имеют различную температуру — все растворы в процессе измерений должны иметь одну и ту же температуру.

Используется несоответствующий электролит — см. рекомендуемый электролит в разделе **«Подготовка электрода»**.

Происходит окисление сульфида — во избежание окисления для приготовления сульфидных стандартов следует использовать только деаэрированную воду. Сульфидные пробы необходимо разбавлять антиоксидантным буфером в отношении 1:1 сразу после отбора, за исключением тех случаев, когда измерение выполняется методом вычитания аналита.

Общая концентрация растворенных соединений превышает 1 моль/л — разбавьте растворы.

Неправильное заземление измерителя или мешалки — проверьте цепи заземления измерителя и мешалки.

Тепло от мешалки передается раствору — подложите под стакан теплоизолирующую прокладку.

## 7. Информация для заказа

<b>Наименование</b>	<b>№ заказа</b>
Комбинированный серебро/сульфид-селективный электрод perfectION comb Ag <sup>+</sup> /S <sup>2-</sup> с разъемом BNC:	<b>51344700</b>
Комбинированный серебро/сульфид-селективный электрод perfectION comb Ag <sup>+</sup> /S <sup>2-</sup> с разъемом Lemo:	<b>51344800</b>
Электролит Ion Electrolyte B:	<b>51344751</b>
Электролит Ion Electrolyte C (точное определение серебра):	<b>51344752</b>
Электролит Ion Electrolyte A (точное определение сульфида):	<b>51344750</b>
Стандартный раствор серебра 1000 мг/л:	<b>51344770</b>
Стандартный раствор сульфида 1000 мг/л:	<b>51344781</b>
Регулятор ионной силы для твердотельных ИСЭ:	<b>51344760</b>
Съемный конус:	<b>00022986</b>





## 8. Технические характеристики электрода

### Тип диафрагмы

твёрдотельная

### Диапазон измеряемых концентраций

Серебро: от  $10^{-7}$  до 1 моль/л  
от 0,01 до 108 000 мг/л  
Сульфид: от  $10^{-7}$  до 1 моль/л  
от 0,003 до 32 000 мг/л

### Диапазон pH

от 2 до 12

### Диапазон температур

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

### Сопротивление электрода

Менее 1 МОм

### Повторяемость

Серебро ± 2%  
Сульфид ± 4%

### Размеры

Диаметр корпуса: 13 мм  
Диаметр колпачка: 16 мм  
Длина кабеля: 1,2 м

\* Технические характеристики могут быть изменены без уведомления

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

Для получения дополнительной информации

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

Возможны технические изменения  
©04/2011 Mettler-Toledo AG  
Издано в Швейцарии 1001/2.12  
ME-51710851