

**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>

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 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

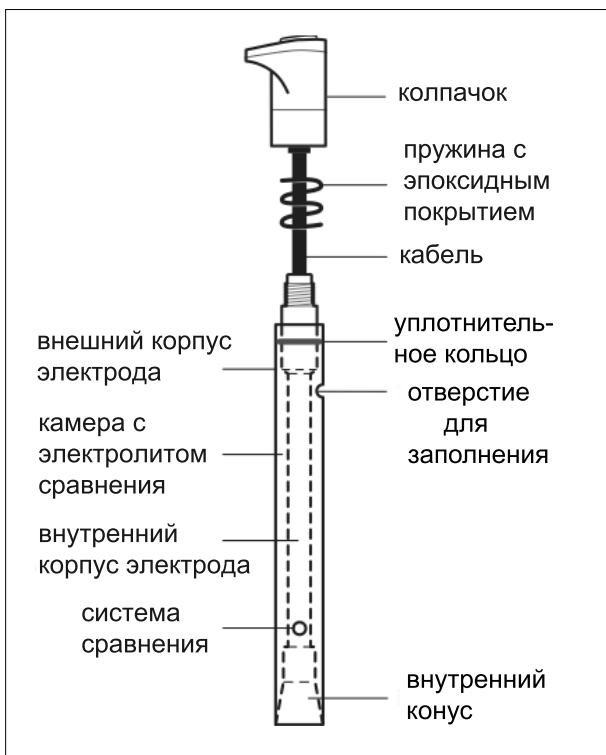
#### Подготовка электрода

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™

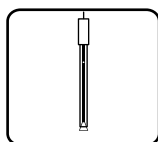


## Проверка функционирования электрода (крутизна)

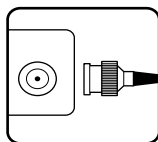
Описанную ниже процедуру можно использовать с большинством моделей измерителей для проверки функционирования электрода.

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

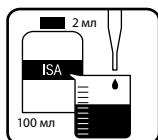
- 
1. Если электрод хранился в сухом состоянии, выполните операции, описанные в разделе «Подготовка электрода».



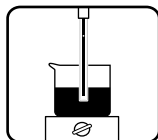
- 
2. Подключите электрод к анализатору, позволяющему измерять потенциал. Включите анализатор в режим измерения потенциала.



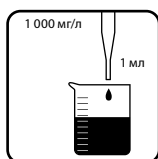
- 
3. Залейте 100 мл дистиллированной воды и 2 мл регулятора ионной силы в стакан емкостью 150 мл. Тщательно перемешайте раствор.



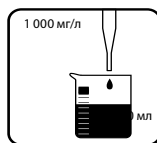
- 
4. Ополосните электрод дистиллированной водой и погрузите его в раствор, приготовленный на шаге 3.



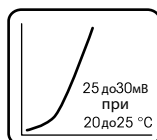
- 
5. Выберите стандартный раствор меди с концентрацией 0,1 моль/л или 1000 мг/л. С помощью пипетки введите 1 мл стандарта в стакан и тщательно перемешайте раствор. После установления показаний запишите измеренную величину электродного потенциала в милливольтках.



- 
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

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 <sup>2+</sup> ] < 0,6 мг/л			✓		
[Cu <sup>2+</sup> ] > 0,6 мг/л	✓			✓	✓
[Cu <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	✓			✓	
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.

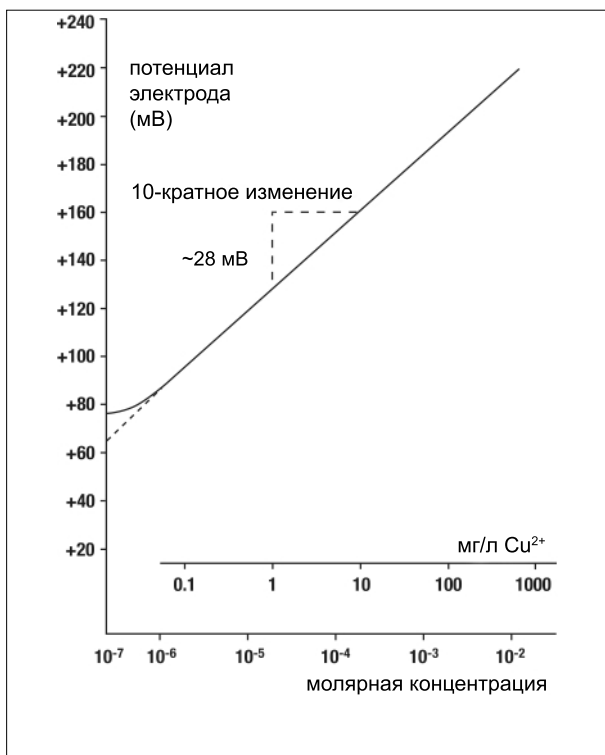


Рис. 2. Типичная кривая прямой калибровки

## 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 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:

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

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

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

$$Q = \text{значение из табл. 5}$$

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

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

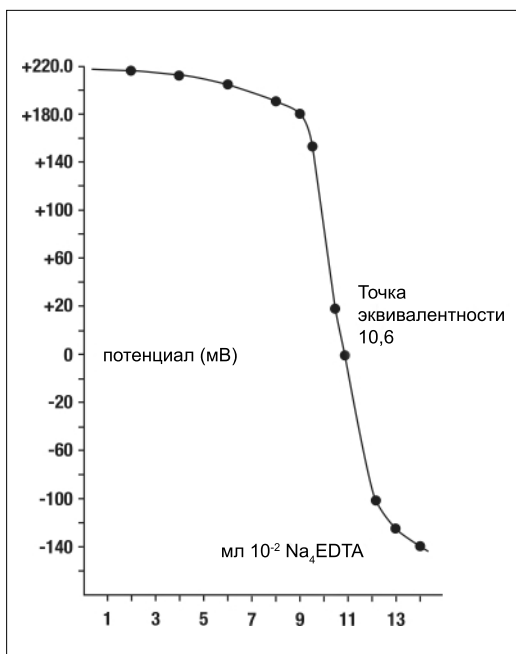
VEQ = объем титранта в точке эквивалентности

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

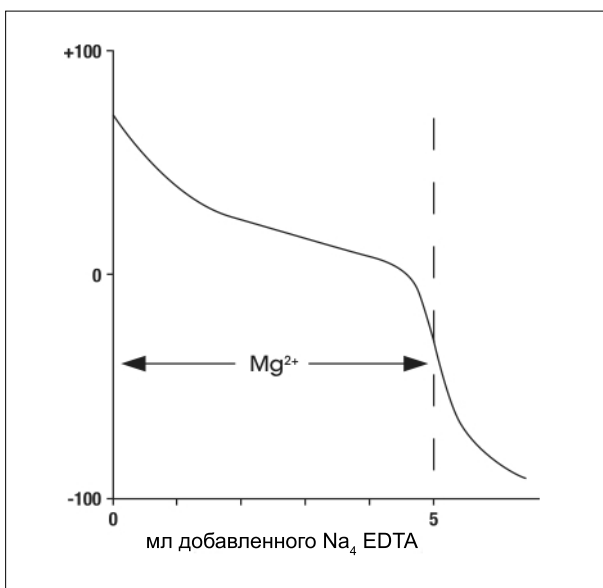
ТИТР = титр титранта ЭДТА

$C$  =  $1/z$ ,  $z=1$  (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.

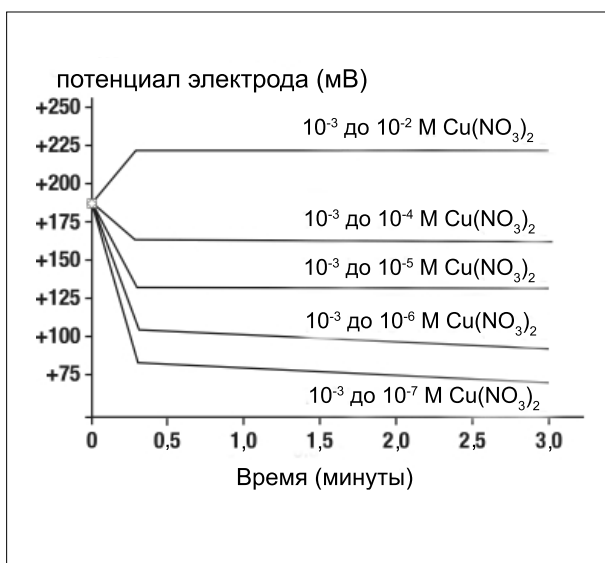


Рис. 5. Типичная реакция электрода на изменение концентрации  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

## 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.

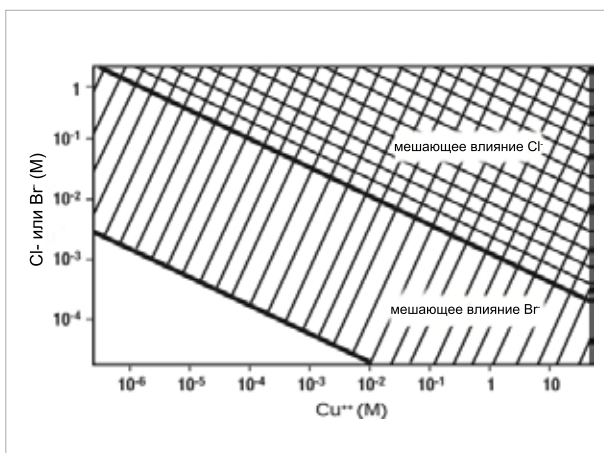


Рис. 6. Мешающее действие хлорид- и бромид-ионов

## 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.

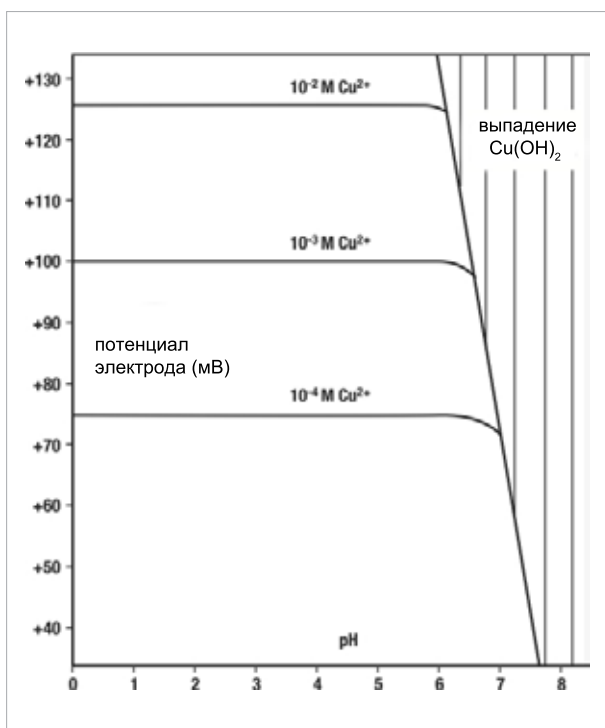


Рис. 7. Осаждение ионов меди гидроксид-ионами

## 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