

Руководство по ионселективным
электродам perfectION™

perfectION™

комбинированный цианид-
селективный электрод

Успешное ионселективное
измерение



METTLER TOLEDO

Оглавление

1. Введение	1
2. Необходимое оборудование	3
3. Подготовка к измерениям	4
Подготовка электрода	4
Проверка функционирования электрода (крутизна)	6
Требования к пробам	7
Рекомендации по выполнению измерений	8
Хранение и техническое обслуживание электрода	10
Последовательное разбавление	13
4. Аналитические методы	15
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
5. Характеристики электрода	31
Выходной сигнал электрода	31
Повторяемость	31
Ресурс электрода	31
Влияние температуры	32
Мешающие ионы	33
Пределы чувствительности	34
Комплексообразование	34
Теория работы	35
6. Устранение неисправностей	37
Перечень контрольных операций при поиске неисправностей	39
7. Информация для заказа	41
8. Технические характеристики электрода	43

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 B (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.



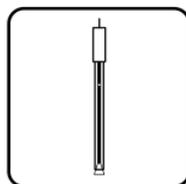
Рис. 1. Комбинированный цианидный электрод perfectION™

Проверка функционирования электрода (крутизна)

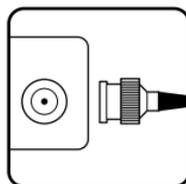
Описанную ниже процедуру можно использовать с большинством моделей измерителей для проверки функционирования электрода.

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

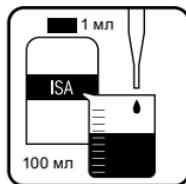
-
1. Если электрод хранился в сухом состоянии, выполните операции, описанные в разделе **«Подготовка электрода»**.



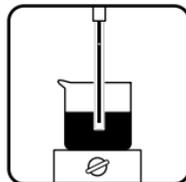
-
2. Подключите электрод к анализатору, позволяющему измерять потенциал. Включите анализатор в режим измерения потенциала.



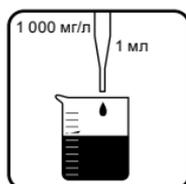
-
3. Залейте 100 мл дистиллированной воды и 1 мл регулятора ионной силы в стакан емкостью 150 мл. Тщательно перемешайте раствор



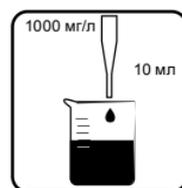
-
4. Ополосните электрод дистиллированной водой и погрузите его в раствор, приготовленный на шаге 3.



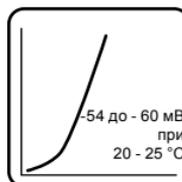
-
5. Выберите стандартный раствор цианида с концентрацией 0,1 моль/л или 1 000 мг/л. С помощью пипетки введите 1 мл стандарта в стакан и тщательно перемешайте раствор. После установления показаний запишите измеренную величину электродного потенциала в милливольтках.



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 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 ⁻)
1,0	19 000
10 ⁻¹	1 900
10 ⁻²	190
10 ⁻³	19
10 ⁻⁴	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 10⁻³ 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 5×10^{-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.

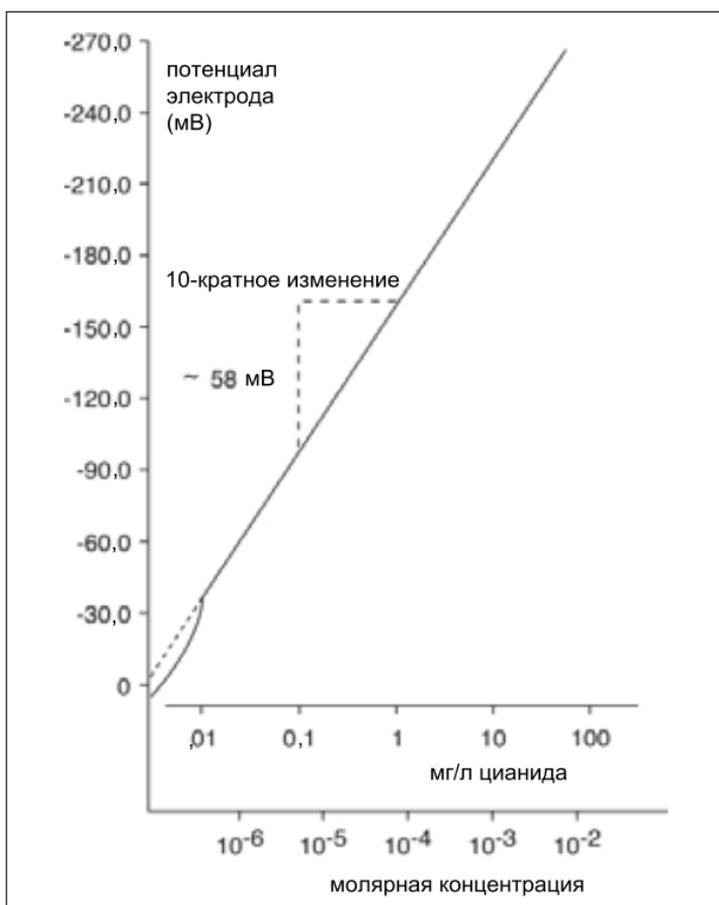


Рис. 2. Типичная кривая прямой калибровки

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 2×10^{-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 (2×10^{-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 милливольттах 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 милливольттах.
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 ΔE путем вычитания первого результата измерения из второго.
6. По табл. 5 определите величину Q , соответствующую изменению потенциала ΔE . Для того чтобы определить исходную концентрацию пробы, умножьте величину Q на концентрацию добавленного стандартного раствора:

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

$C_{\text{стандарт}}$ = 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**

ΔE = $E_2 - E_1$

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 (в заголовках столбцов) указаны в милливольтгах на декаду

ΔE	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

ΔE	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.

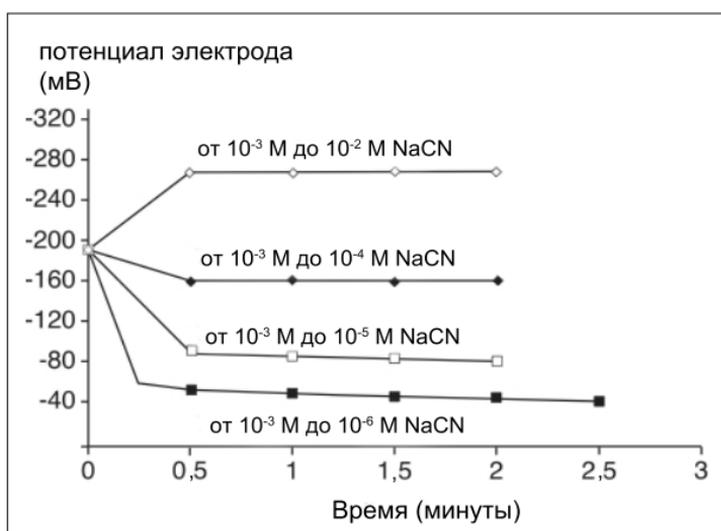


Рис. 3. Типичная реакция электрода на изменение концентрации NaCN

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°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°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°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 ⁻	10 ⁶	1,4 x 10 ⁶
(мг/л)	0,1	0,49
Br	5 x 10 ³	1,5 x 10 ⁴
S ²⁻	Присутствие не допускается	Присутствие не допускается

Пример

Какова максимально допустимая концентрация йодид-иона в пробе с концентрацией цианид-иона 10⁻⁴ 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 8×10^{-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 Na₄EDTA 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°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

E₀ = 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

Наименование	№ заказа
Комбинированный цианид-селективный электрод perfectION™ comb CN ⁻ с разъемом BNC:	51344709
Комбинированный цианид-селективный электрод perfectION™ comb CN ⁻ с разъемом Lemo:	51344809
Электролит Ion Electrolyte B:	51344751
Стандартный раствор цианида 1000 мг/л:	51344773
Съемный конус:	00022986

8. Технические характеристики электрода

Тип диафрагмы

твердотельная

Диапазон измеряемых концентраций

от 8×10^{-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

Для получения дополнительной информации

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

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