

Руководство по ионселективным
электродам perfectION™

perfectION™

комбинированный серебро/
сульфид-селективный
электрод

Успешное ионселективное
измерение



METTLER TOLEDO

Оглавление

1. Введение	1	
2. Необходимое оборудование	2	
3. Подготовка к измерениям	5	
Подготовка электрода	5	
Проверка функционирования электрода (крутизна)	7	
Требования к пробам	8	
Рекомендации по выполнению измерений	9	
Хранение и техническое обслуживание электрода	11	
Последовательное разбавление	14	
4. Аналитические методы	16	
Аналитические методы определения серебра	18	
Прямая калибровка	18	
Измерения в области низких концентраций	22	
Добавление известного	25	
Титрование хлорид-иона в области низких концентраций	31	
Индикаторное титрование цианида в области низких концентраций	33	
Аналитические методы определения сульфида	37	
Прямая калибровка	37	
Титрование сульфида	41	
Вычитание аналита	43	
5. Характеристики электрода	47	
Выходной сигнал электрода	47	
Повторяемость	48	
Влияние температуры	48	
Мешающие ионы	49	
Влияние pH	50	
Комплексообразование	50	
Теория работы	51	
6. Устранение неисправностей	53	
Перечень контрольных операций при поиске неисправностей	55	
7. Информация для заказа	59	
8. Технические характеристики электрода	61	

Введение

Необходимое оборудование

Подготовка к измерениям

Аналитические методы

Характеристики электрода

Устранение неисправностей

Информация для заказа

Технические характеристики электрода

1. Введение

Настоящее руководство пользователя содержит указания по подготовке к работе, эксплуатации и техническому обслуживанию серебро/сульфид-селективного электрода (ИСЭ). Кроме того, руководство содержит описания общих аналитических процедур, характеристики электрода и описание теории его работы. Серебро/сульфид-селективные электроды обеспечивают простоту, высокую скорость, точность и экономичность измерений концентрации свободных ионов серебра или сульфид-ионов в водных растворах. Сульфид серебра (Ag_2S) имеет крайне низкую растворимость, поэтому ионы серебра и сульфид-ионы практически никогда не присутствуют в одном и том же растворе. Серебро/сульфид-селективный электрод можно также использовать при определении низких концентраций цианидов и галидов методом титрования.

Комбинированный серебро/сульфид-селективный электрод perfectION™

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

Комбинированный серебро/сульфид-селективный электрод perfectION™ выпускается в модификациях с разъемом BNC (номер заказа 51344700) и разъемом Lemo (номер заказа 51344800) для подключения к титраторам METTLER TOLEDO.

2. Необходимое оборудование

1. Иономер METTLER TOLEDO, например, настольный измеритель SevenMulti™, или портативный измеритель SevenGo pro™, или титратор METTLER TOLEDO, например 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 серебро/сульфид-селективный электрод perfectION™
3. Мешалка
4. Мерные колбы, мерные цилиндры, стаканы и пипетки.
Для измерений в нижнем диапазоне концентраций потребуются пластиковые лабораторные принадлежности.
5. Дистиллированная или деионизированная вода
6. Раствор для заполнения электрода сравнения серебро/сульфидного электрода:
Используйте раствор для заполнения электрода сравнения Ion Electrolyte B (номер заказа 51344751). Электролит Ion Electrolyte B поставляется в комплекте с электродом и может использоваться в большинстве случаев при измерении или титровании серебра и сульфидов. Он предназначен для снижения диффузных потенциалов и минимизации загрязнения растворов проб ионами серебра или сульфид-ионами.

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

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

7. Калибровочные стандарты и растворы регуляторов ионной силы

Серебряные калибровочные стандарты и растворы регуляторов ионной силы:

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

Указания по приготовлению:

- **Стандартный раствор азотнокислого серебра (AgNO_3) 0,1 моль/л** — приготовьте азотнокислое серебро класса чда путем распыления раствора и последующей сушки в печи при температуре 150°C в течение одного часа. Отвесьте 16,99 г обезвоженного азотнокислого серебра в мерную колбу емкостью 1 л. Растворите соль и долейте дистиллированную воду до отметки. Храните раствор в бутылки темного стекла в защищенном от света месте.
- **Стандартный раствор серебра 1000 мг/л** — приготовьте азотнокислое серебро класса чда путем распыления раствора и последующей сушки в печи при температуре 150°C в течение одного часа. Отвесьте 1,57 г сухого азотнокислого серебра в мерную колбу емкостью 1 л. Растворите соль и долейте дистиллированную воду до отметки. Храните раствор в бутылки темного стекла в защищенном от света месте.
- **Титрант для измерения низких концентраций хлоридов, раствор AgNO_3 в концентрации $2,82 \times 10^{-3}$ моль/л, эквивалентный 100 мг/л в пересчете на хлорид-ион** — приготовьте азотнокислое серебро класса чда путем распыления раствора и последующей сушки в печи при температуре 150°C в течение одного часа. Отвесьте 0,479 г сухого азотнокислого серебра в мерную колбу емкостью 1 л. Растворите соль и долейте дистиллированную воду до отметки. Храните раствор в бутылки темного стекла в защищенном от света месте.

Антиоксидантный буфер, титрирующий раствор и калибровочные стандарты:

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

Антиоксидантный буфер

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

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

Указания по приготовлению:

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

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

где:

C = концентрация сульфида в мг/л

V_t = объем титранта в конечной точке

V_s = объем стандарта (10 мл)

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

3. Подготовка к измерениям

Подготовка электрода

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

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

Заливка электролита:

1. Установите колпачок с откидным носиком на бутылку с раствором для заполнения электрода и поднимите носик колпачка в вертикальное положение.
2. Введите носик в заливочное отверстие в наружном корпусе электрода и залейте небольшое количество раствора в камеру сравнения электрода. Переверните электрод, чтобы смочить кольцевое уплотнение, затем верните его в нормальное положение.
3. Удерживая электрод за корпус одной рукой, нажмите большим пальцем на колпачок электрода, чтобы слить несколько капель электролита.

4. Отпустите колпачок электрода. Если гильза не возвращается в исходное положение, убедитесь в том, что кольцевое уплотнение смочено раствором, и повторите действия п. 2–4.
5. Залейте электролит до уровня заливочного отверстия.

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

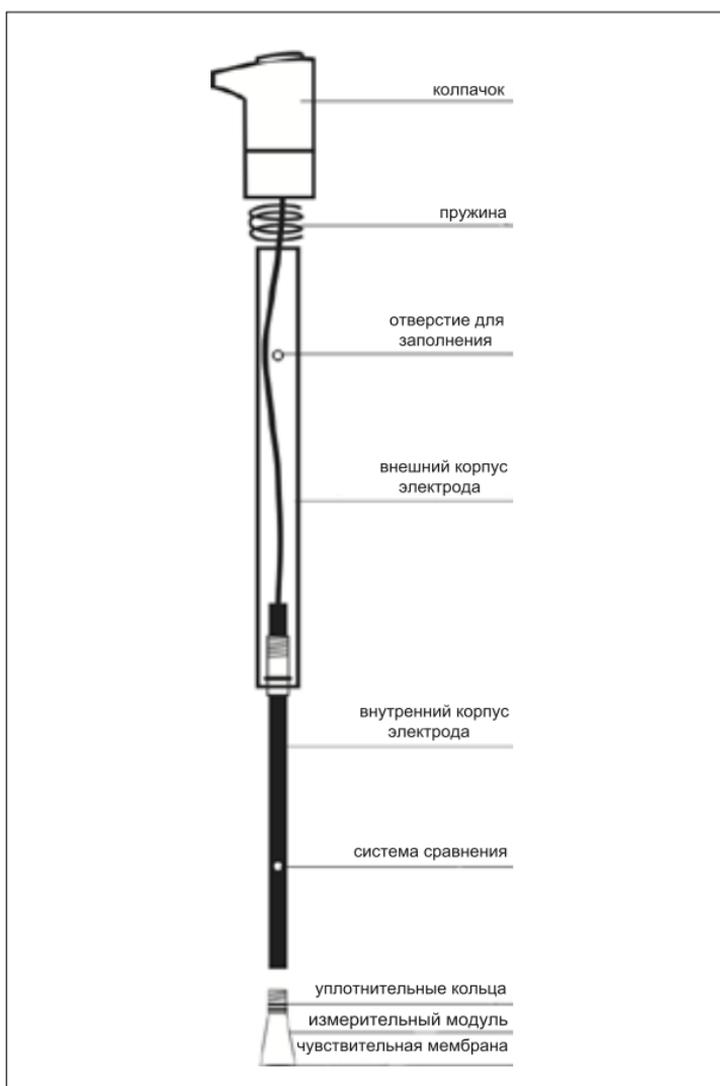


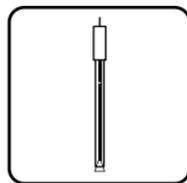
Рис. 1. Комбинированный серебро/сульфид-селективный электрод perfectION™

Проверка функционирования электрода (крутизна)

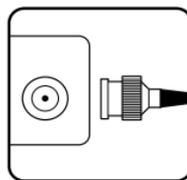
Описанную ниже процедуру можно использовать с большинством моделей измерителей для проверки функционирования электрода.

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

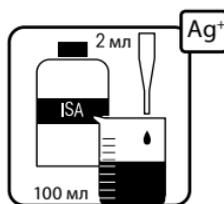
1. Если электрод хранился в сухом состоянии, выполните операции, описанные в разделе «Подготовка электрода».



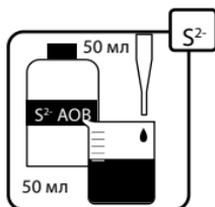
2. Подключите электрод к анализатору. Включите анализатор в режим измерения потенциала.



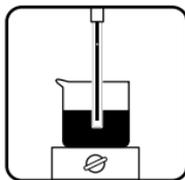
3. Для определения серебра: залейте 100 мл дистиллированной воды и 2 мл регулятора ионной силы в стакан емкостью 150 мл. Тщательно перемешайте раствор. При выполнении последующих операций используйте стандартный раствор серебра с концентрацией 0,1 моль/л или 1000 мг/л.



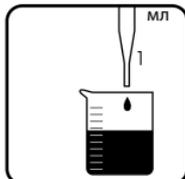
Для определения сульфидов: залейте 50 мл дистиллированной воды и 50 мл антиоксидантного буфера в стакан емкостью 150 мл. Тщательно перемешайте раствор. При выполнении последующих операций используйте стандартный сульфидный раствор с концентрацией 100 мг/л.



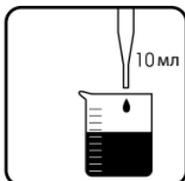
-
4. Ополосните электрод дистиллированной водой, тщательно просушите салфеткой и погрузите его в раствор, приготовленный на шаге 3.



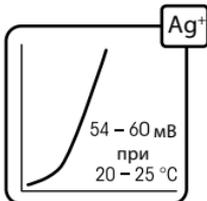
-
5. Выберите соответствующий стандартный раствор. С помощью пипетки введите 1 мл стандарта в стакан и тщательно перемешайте раствор. После установления показаний запишите измеренную величину электродного потенциала в милливольтках.



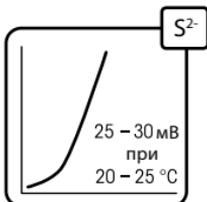
-
6. С помощью пипетки введите 10 мл того же стандарта в тот же стакан и тщательно перемешайте раствор. После установления показаний запишите измеренную величину электродного потенциала в милливольтках.



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



При определении сульфидов: в диапазоне температур раствора от 20 до 25°C разность двух измеренных значений потенциала должна лежать в пределах от 25 до 30 мВ.



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

Требования к пробам

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

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

Перед определением концентрации серебра, во избежание реакции с гидроксид-ионами, пробы необходимо подкислить до уровня pH менее 8 путем добавления 1 моль/л HNO_3 . Уровень pH сульфидных проб необходимо поднять выше 12 добавлением антиоксидантного буфера, чтобы преобразовать соединения HS^- и H_2S в S^{2-} .

Не допускается наличие растворимых соединений ртути в серебряных пробах. Благодаря нерастворимости соединений HgS и Hg_2S , в сульфидных пробах ионы ртути отсутствуют.

Рекомендации по выполнению измерений

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

Таблица 1. Коэффициенты пересчета единиц измерения концентрации серебра

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

Таблица 2. Коэффициенты пересчета единиц измерения концентрации сульфид-ионов

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

- Перемешивание всех стандартов и проб следует выполнять с одинаковой интенсивностью.
- Для выполнения калибровки используйте только свежеприготовленные стандартные растворы.
- Перед тем, как перенести электрод из одного раствора в другой, промойте его дистиллированной водой, а затем встряхните, чтобы исключить перекрестное загрязнение проб. Не протирайте чувствительный элемент электрода.
- Для достижения максимальной точности измерений все пробы и стандарты должны иметь одну и ту же температуру.
- Для исключения погрешностей измерения, связанных с передачей тепла от магнитной мешалки к перемешиваемому раствору, подложите под стакан прокладку из картона или пенополистирола.

- Проверяйте калибровку электрода через каждые два часа, помещая его в свежую аликвоту стандарта с наименьшей концентрацией, используемого для калибровки. Если изменение показаний превышает 2% при определении серебра или 4% — при определении сульфидов, следует повторить процедуру калибровки электрода.
- Если при погружении электрода в раствор на поверхности чувствительного элемента образуются воздушные пузырьки, извлеките электрод из раствора и снова погрузите его.
- Для проб с высокой ионной силой следует подготовить стандарты с фоновым составом, аналогичным составу пробы.
- Концентрированные пробы (с концентрацией серебра или сульфида свыше 1 моль/л) перед измерением следует разбавить.
- Для обеспечения равномерного расхода электролита электрода сравнения заливочное отверстие в процессе выполнения измерений должно оставаться открытым.
- После измерения загрязненных или вязких проб либо при увеличении времени установления показаний полностью слейте электролит из электрода и промойте открытую диафрагму дистиллированной водой. Удалите остатки воды из электрода и залейте в него свежий электролит. Нажмите на колпачок электрода, чтобы слить несколько капель электролита, затем восполните потерю раствора.
- Начните выполнение калибровки или измерения со стандарта или пробы с минимальной концентрацией.

Хранение и техническое обслуживание электрода

Хранение электрода

В перерывах между измерениями продолжительностью до одной недели электрод следует держать в дистиллированной воде с добавлением нескольких капель электролита. Электролит внутри электрода не должен испаряться, поскольку это приведет к кристаллизации.

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

Полировка чувствительной поверхности комбинированного серебро/сульфид-селективного электрода

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

1. Отрежьте приблизительно 2,5 см полировальной ленты.
2. Удерживайте электрод чувствительной поверхностью вверх
3. Нанесите несколько капель дистиллированной воды на чувствительную поверхность.
4. Поместите на чувствительную поверхность отрезок полировальной ленты рабочей стороной вниз и слегка прижмите его пальцем.
5. Вращайте электрод в течение приблизительно 30 с.
6. Ополосните электрод дистиллированной водой и выдержите в стандартном растворе серебра 1 мг/л или 10^{-5} моль/л в течение приблизительно 2 мин.

Промывка комбинированного серебро/сульфид-селективного электрода

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

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

Порядок разборки комбинированного серебро/ сульфид-селективного электрода

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

1. Наклоните электрод, чтобы электролит смочил кольцевое уплотнение на корпусе электрода. Удерживая электрод одной рукой за корпус, нажмите большим пальцем на колпачок электрода, чтобы слить весь электролит.
2. Отверните колпачок, вращая его против часовой стрелки, затем сдвиньте колпачок и пружину вниз по кабелю электрода.
3. Удерживая наружный корпус электрода одной рукой, с усилием нажмите большим и указательным пальцами на резьбовую часть, чтобы отсоединить внутренний корпус от наружного.
4. Захватите внутренний конус чистой безворсовой салфеткой и, осторожно поворачивая из стороны в сторону, извлеките его из наружного корпуса. Не прикасайтесь к грануле, установленной над конусом, чтобы не повредить ее. Промойте дистиллированной водой наружную поверхность внутреннего корпуса электрода и наружный корпус целиком. Просушите все элементы на воздухе.

Порядок сборки комбинированного серебро/сульфид- селективного электрода

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

Последовательное разбавление

Последовательное разбавление — это лучший метод приготовления стандартных растворов.

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

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

Для приготовления стандартов с другими значениями концентрации используйте следующую формулу:

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2$$

C_1 = концентрация исходного стандарта

V_1 = объем исходного стандарта

C_2 = концентрация стандарта после разбавления

V_2 = объем стандарта после разбавления

Например, для того чтобы приготовить 100 мл стандартного раствора серебра с концентрацией 1 мг/л из стандартного раствора с концентрацией 100 мг/л:

$$C_1 = 100 \text{ мг/л}$$

$$V_1 = \text{неизвестный объем}$$

$$C_2 = 1 \text{ мг/л}$$

$$V_2 = 100 \text{ мл}$$

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

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

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

4. Аналитические методы

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Аналитические методы определения серебра

Прямая калибровка

Описанные ниже процедуры прямого измерения рекомендуется использовать в диапазонах умеренной и высокой концентрации. Концентрация серебра в пробах должна быть выше 1 мг/л ($4,6 \times 10^{-6}$ моль/л в пересчете на AgNO_3) — т.е. соответствовать линейному участку характеристики электрода.

Подготовка

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

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

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

Типичная кривая калибровки при определении серебра

При использовании метода прямой калибровки калибровочная кривая либо хранится в памяти измерителя, либо строится на бумаге с полулогарифмической масштабной сеткой. Измеренные значения электродных потенциалов стандартных растворов откладываются в линейном масштабе от оси концентраций, имеющей логарифмический масштаб. На линейных участках для определения калибровочной кривой достаточно двух стандартов. Для определения нелинейных участков требуется большее количество точек.

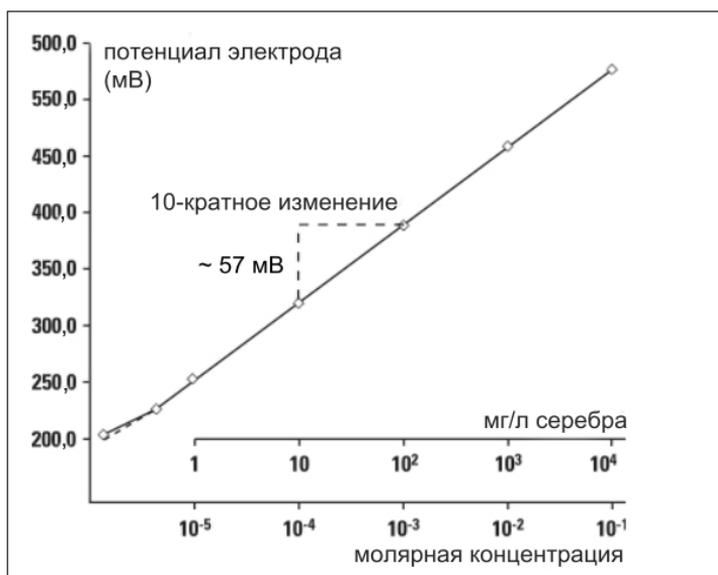


Рис. 2. Типичная кривая калибровки при определении серебра

Порядок выполнения прямой калибровки с использованием иономера

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

1. Отмерьте 100 мл наименее концентрированного стандарта и 2 мл регулятора ионной силы и слейте растворы в стакан емкостью 150 мл. Тщательно перемешайте раствор.
2. Ополосните электрод дистиллированной водой, тщательно просушите салфеткой и поместите в стакан с наименее концентрированным стандартом. После установления показаний отрегулируйте измеритель согласно указаниям руководства по эксплуатации таким образом, чтобы его показания соответствовали номинальной концентрации стандарта.
3. Отмерьте 100 мл более концентрированного стандарта и 2 мл регулятора ионной силы и слейте растворы во второй стакан емкостью 150 мл. Тщательно перемешайте раствор.
4. Ополосните электрод дистиллированной водой, тщательно просушите салфеткой и поместите в стакан с более концентрированным стандартом. После установления показаний отрегулируйте измеритель согласно указаниям руководства по эксплуатации таким образом, чтобы его показания соответствовали номинальной концентрации второго стандарта.
5. Запишите результирующую величину крутизны. При температурах стандартов от 20 до 25°C крутизна должна лежать в пределах от 54 до 60 мВ.
6. Отмерьте 100 мл пробы и 2 мл регулятора ионной силы и слейте растворы в чистый стакан емкостью 150 мл. Тщательно перемешайте раствор.
7. Ополосните электрод дистиллированной водой, тщательно просушите салфеткой и поместите в стакан с пробой. Считайте значение концентрации пробы на дисплее измерителя.

Примечание: допускается использовать другие объемы растворов, сохраняя пропорцию между объемами раствора и регулятора ионной силы. Например, к 50 мл стандартного раствора или раствора пробы следует добавить 1 мл регулятора ионной силы.

Порядок выполнения прямой калибровки с использованием измерителя потенциала

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

Примечание: допускается использовать другие объемы растворов, сохраняя пропорцию между объемами раствора и регулятора ионной силы. Например, к 50 мл стандартного раствора или раствора пробы следует добавить 1 мл регулятора ионной силы.

Измерения в области низких концентраций

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

- Подготовьте не менее трех калибровочных стандартов, охватывающих весь диапазон ожидаемых концентраций в измеряемых пробах.
- Всегда используйте разбавленный раствор регулятора ионной силы для добавления к стандартам и пробам.
- Для измерений в нижнем диапазоне концентраций серебра необходимо использовать пластиковые лабораторные принадлежности.
- Необходимо предусмотреть достаточное время для установления сигнала электрода. Время установления при измерениях в нижнем диапазоне концентраций увеличивается.
- Перемешивание всех стандартов и проб следует выполнять с одинаковой интенсивностью.

Подготовка к проведению калибровки в области низких концентраций

1. Подготовьте электрод согласно указаниям раздела «Подготовка электрода».
2. Подключите электрод к анализатору. Включите анализатор в режим измерения потенциала.
3. Приготовьте разбавленный раствор регулятора ионной силы: с помощью пипетки введите 20 мл регулятора ионной силы в мерную колбу емкостью 100 мл и долейте деионизированную воду до отметки. Используйте разбавленный раствор регулятора ионной силы только для измерений в нижнем диапазоне концентраций.
4. Используйте стандарт с концентрацией серебра 10 мг/л или 10^{-4} моль/л.

Порядок калибровки и измерения в области низких концентраций

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

Таблица 3. Калибровочная таблица для измерений в области низких концентраций

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

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

Добавление известного

Метод стандартных добавок удобен для измерения проб с концентрациями, соответствующими линейному участку характеристики электрода (выше 0,5 мг/л), поскольку не требует построения калибровочной кривой. Его можно использовать для проверки результатов прямой калибровки или при измерении общей концентрации иона в условиях превышающей концентрации комплексообразователей. Потенциал пробы измеряется до и после добавления стандартного раствора. Для получения точных результатов измерений необходимо обеспечить соблюдение следующих условий:

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

Подготовка к измерениям с использованием метода стандартных добавок

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

Таблица 4. Подготовка стандарта для измерения методом стандартных добавок

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

* Наиболее удобный для работы объем

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

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

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

Порядок измерения методом стандартных добавок с использованием измерителя потенциала

1. Включите анализатор в режим измерения относительного потенциала. Если измеритель не имеет такого режима, используйте режим измерения потенциала.
2. Отмерьте 100 мл пробы и 2 мл регулятора ионной силы и слейте растворы в стакан емкостью 150 мл. Тщательно перемешайте раствор.
3. Ополосните электрод дистиллированной водой, тщательно просушите салфеткой и поместите в стакан с пробой. После установления показаний запишите измеренную величину потенциала в милливольтках.
4. С помощью пипетки введите требуемое количество стандартного раствора в стакан с пробой. Тщательно перемешайте раствор.
5. После установления показаний запишите измеренную величину потенциала в милливольтках. Рассчитайте величину 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:

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

где:

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

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

Q = значение из табл. 5

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

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

где:

Q = значение из табл. 5

$\Delta E = E_2 - E_1$

S = крутизна электрода

p = объем стандарта/объем пробы и регулятора ионной силы

r = объем пробы и регулятора ионной силы/объем пробы

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

ΔE	Отношение концентраций Q для различных значений крутизны электрода			
	57,2	58,2	59,2	60,1
5,0	0,2917	0,2957	0,2996	0,3031
5,2	0,2827	0,2867	0,2906	0,2940
5,4	0,2742	0,2781	0,2820	0,2854
5,6	0,2662	0,2700	0,2738	0,2772
5,8	0,2585	0,2623	0,2660	0,2693
6,0	0,2512	0,2550	0,2586	0,2619
6,2	0,2443	0,2480	0,2516	0,2548
6,4	0,2377	0,2413	0,2449	0,2480
6,6	0,2314	0,2349	0,2384	0,2416
6,8	0,2253	0,2288	0,2323	0,2354
7,0	0,2196	0,2230	0,2264	0,2295
7,2	0,2140	0,2174	0,2208	0,2238
7,4	0,2087	0,2121	0,2154	0,2184
7,6	0,2037	0,2070	0,2102	0,2131
7,8	0,1988	0,2020	0,2052	0,2081
8,0	0,1941	0,1973	0,2005	0,2033
8,2	0,1896	0,1927	0,1959	0,1987
8,4	0,1852	0,1884	0,1914	0,1942
8,6	0,1811	0,1841	0,1872	0,1899
8,8	0,1770	0,1801	0,1831	0,1858
9,0	0,1732	0,1762	0,1791	0,1818
9,2	0,1694	0,1724	0,1753	0,1779
9,4	0,1658	0,1687	0,1716	0,1742
9,6	0,1623	0,1652	0,1680	0,1706
9,8	0,1590	0,1618	0,1646	0,1671
10,0	0,1557	0,1585	0,1613	0,1638
10,2	0,1525	0,1553	0,1580	0,1605
10,4	0,1495	0,1522	0,1549	0,1573
10,6	0,1465	0,1492	0,1519	0,1543
10,8	0,1437	0,1463	0,1490	0,1513
11,0	0,1409	0,1435	0,1461	0,1485
11,2	0,1382	0,1408	0,1434	0,1457
11,4	0,1356	0,1382	0,1407	0,1430
11,6	0,1331	0,1356	0,1381	0,1404
11,8	0,1306	0,1331	0,1356	0,1378
12,0	0,1282	0,1307	0,1331	0,1353
12,2	0,1259	0,1283	0,1308	0,1329
12,4	0,1236	0,1260	0,1284	0,1306
12,6	0,1214	0,1238	0,1262	0,1283
12,8	0,1193	0,1217	0,1240	0,1261
13,0	0,1172	0,1195	0,1219	0,1239
13,2	0,1152	0,1175	0,1198	0,1218
13,4	0,1132	0,1155	0,1178	0,1198
13,6	0,1113	0,1136	0,1158	0,1178
13,8	0,1094	0,1117	0,1139	0,1159
14,0	0,1076	0,1098	0,1120	0,1140
14,2	0,1058	0,1080	0,1102	0,1121
14,4	0,1041	0,1063	0,1084	0,1103
14,6	0,1024	0,1045	0,1067	0,1086
14,8	0,1008	0,1029	0,1050	0,1069
15,0	0,0992	0,1012	0,1033	0,1052
15,5	0,0953	0,0973	0,0994	0,1012
16,0	0,0917	0,0936	0,0956	0,0974
16,5	0,0882	0,0902	0,0921	0,0938
17,0	0,0850	0,0869	0,0887	0,0904
17,5	0,0819	0,0837	0,0856	0,0872
18,0	0,0790	0,0808	0,0825	0,0841
18,5	0,0762	0,0779	0,0797	0,0813
19,0	0,0736	0,0753	0,0770	0,0785
19,5	0,0711	0,0727	0,0744	0,0759
20,0	0,0687	0,0703	0,0719	0,0734
20,5	0,0664	0,0680	0,0696	0,0710
21,0	0,0642	0,0658	0,0673	0,0687
21,5	0,0621	0,0637	0,0652	0,0666
22,0	0,0602	0,0617	0,0631	0,0645

ΔE	Отношение концентраций Q для различных значений крутизны электрода			
	57,2	58,2	59,2	60,1
22,5	0,0583	0,0597	0,0612	0,0625
23,0	0,0564	0,0579	0,0593	0,0606
23,5	0,0547	0,0561	0,0575	0,0588
24,0	0,0530	0,0544	0,0558	0,0570
24,5	0,0514	0,0528	0,0541	0,0553
25,0	0,0499	0,0512	0,0525	0,0537
25,5	0,0484	0,0497	0,0510	0,0522
26,0	0,0470	0,0483	0,0495	0,0507
26,5	0,0456	0,0469	0,0481	0,0492
27,0	0,0443	0,0455	0,0468	0,0479
27,5	0,0431	0,0443	0,0455	0,0465
28,0	0,0419	0,0430	0,0442	0,0452
28,5	0,0407	0,0418	0,0430	0,0440
29,0	0,0395	0,0407	0,0418	0,0428
29,5	0,0385	0,0396	0,0407	0,0417
30,0	0,0374	0,0385	0,0396	0,0406
30,5	0,0364	0,0375	0,0385	0,0395
31,0	0,0354	0,0365	0,0375	0,0384
31,5	0,0345	0,0355	0,0365	0,0374
32,0	0,0335	0,0345	0,0356	0,0365
32,5	0,0327	0,0336	0,0346	0,0355
33,0	0,0318	0,0328	0,0337	0,0346
33,5	0,0310	0,0319	0,0329	0,0337
34,0	0,0302	0,0311	0,0320	0,0329
34,5	0,0294	0,0303	0,0312	0,0321
35,0	0,0286	0,0295	0,0305	0,0313
35,5	0,0279	0,0288	0,0297	0,0305
36,0	0,0272	0,0281	0,0290	0,0298
36,5	0,0265	0,0274	0,0282	0,0290
37,0	0,0258	0,0267	0,0275	0,0283
37,5	0,0252	0,0260	0,0269	0,0276
38,0	0,0246	0,0254	0,0262	0,0270
38,5	0,0240	0,0248	0,0256	0,0263
39,0	0,0234	0,0242	0,0250	0,0257
39,5	0,0228	0,0236	0,0244	0,0251
40,0	0,0223	0,0230	0,0238	0,0245
40,5	0,0217	0,0225	0,0232	0,0239
41,0	0,0212	0,0219	0,0227	0,0234
41,5	0,0207	0,0214	0,0221	0,0228
42,0	0,0202	0,0209	0,0216	0,0223
42,5	0,0197	0,0204	0,0211	0,0218
43,0	0,0192	0,0199	0,0206	0,0213
43,5	0,0188	0,0195	0,0202	0,0208
44,0	0,0183	0,0190	0,0197	0,0203
44,5	0,0179	0,0186	0,0192	0,0198
45,0	0,0175	0,0181	0,0188	0,0194
45,5	0,0171	0,0177	0,0184	0,0190
46,0	0,0167	0,0173	0,0179	0,0185
46,5	0,0163	0,0169	0,0175	0,0181
47,0	0,0159	0,0165	0,0171	0,0177
47,5	0,0156	0,0162	0,0168	0,0173
48,0	0,0152	0,0158	0,0164	0,0169
48,5	0,0148	0,0154	0,0160	0,0166
49,0	0,0145	0,0151	0,0157	0,0162
50,0	0,0139	0,0144	0,0150	0,0155
51,0	0,0132	0,0138	0,0143	0,0148
52,0	0,0126	0,0132	0,0137	0,0142
53,0	0,0121	0,0126	0,0131	0,0136
54,0	0,0116	0,0120	0,0125	0,0130
55,0	0,0110	0,0115	0,0120	0,0125
56,0	0,0106	0,0110	0,0115	0,0119
57,0	0,0101	0,0106	0,0110	0,0114
58,0	0,0097	0,0101	0,0105	0,0110
59,0	0,0093	0,0097	0,0101	0,0105
60,0	0,0089	0,0093	0,0097	0,0101

Титрование хлорид-иона в области низких концентраций

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

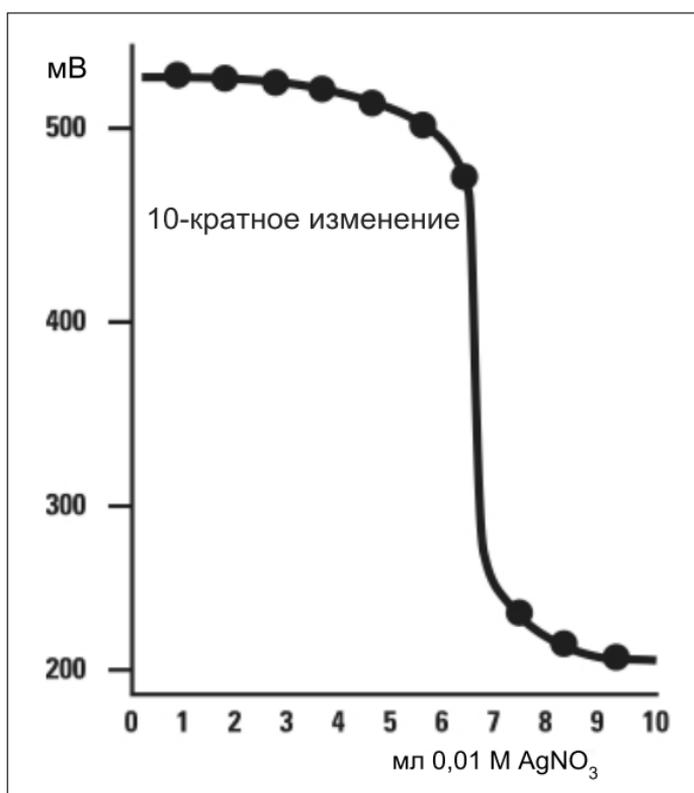


Рис. 3. Типичная кривая титрования 25 мл пробы с концентрацией хлорида 0,001 моль/л (до разбавления) раствором AgNO_3 в концентрации 0,01 моль/л.

Подготовка

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

Титрование

1. Отмерьте 50 мл пробы в стакан емкостью 150 мл. Place the electrode into the sample. Тщательно перемешайте раствор.
2. Выполните титрование до точки эквивалентности, используя встроенный шаблон стандартного метода титрования EQP (до точки эквивалентности) титратора Tx Excellence или G20 Compact. Точка эквивалентности в процессе титрования — это точка, соответствующая максимальному наклону кривой (точка перегиба). См. рис. 3.
3. Концентрация раствора пробы рассчитывается по следующей формуле:

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

где:

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

V_{EQ} = объем титранта в точке эквивалентности

c = номинальная концентрация серебряного титранта

ТИТР = титр серебряного титранта

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

m = объем раствора пробы

Индикаторное титрование цианида в области низких концентраций

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

Подготовка

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

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

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

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

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

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

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

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

Стандартизация основного раствора KCN

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

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

где:

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

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

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

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

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

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

Подготовка к измерениям проб

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

Порядок измерения с индикатором/буфером с использованием иономера

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

1. Отмерьте по 100 мл стандартов и пробы в отдельные стаканы емкостью 150 мл. Добавьте в каждый стакан по 2 мл индикатора/буфера. Тщательно перемешайте растворы.
2. Ополосните электрод дистиллированной водой, тщательно просушите салфеткой и поместите в стакан с наименее концентрированным стандартом. После установления показаний отрегулируйте измеритель согласно указаниям руководства по эксплуатации таким образом, чтобы его показания соответствовали номинальной концентрации стандарта.
3. Ополосните электрод дистиллированной водой, тщательно просушите салфеткой и поместите в стакан с более концентрированным стандартом. После установления показаний отрегулируйте измеритель согласно указаниям руководства по эксплуатации таким образом, чтобы его показания соответствовали номинальной концентрации стандарта.

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

Порядок измерения с индикатором/буфером с использованием измерителя потенциала

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

Аналитические методы определения сульфида

Прямая калибровка

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

Подготовка

1. Подготовьте электрод согласно указаниям раздела «Подготовка электрода».
2. Подключите электрод к анализатору.
3. Подготовьте не менее двух стандартов, различающихся по концентрации на порядок и охватывающих весь диапазон ожидаемых концентраций в измеряемых пробах. При подготовке стандартов можно использовать любые единицы измерения концентрации, требуемые по условиям измерений.

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

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

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

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

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

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

Типичная кривая калибровки при определении сульфида

При использовании метода прямой калибровки калибровочная кривая либо хранится в памяти измерителя, либо строится на бумаге с полулогарифмической масштабной сеткой. Измеренные значения электродных потенциалов стандартных растворов откладываются в линейном масштабе от оси концентраций, имеющей логарифмический масштаб. На линейных участках для определения калибровочной кривой достаточно двух стандартов. Для определения нелинейных участков требуется большее количество точек.

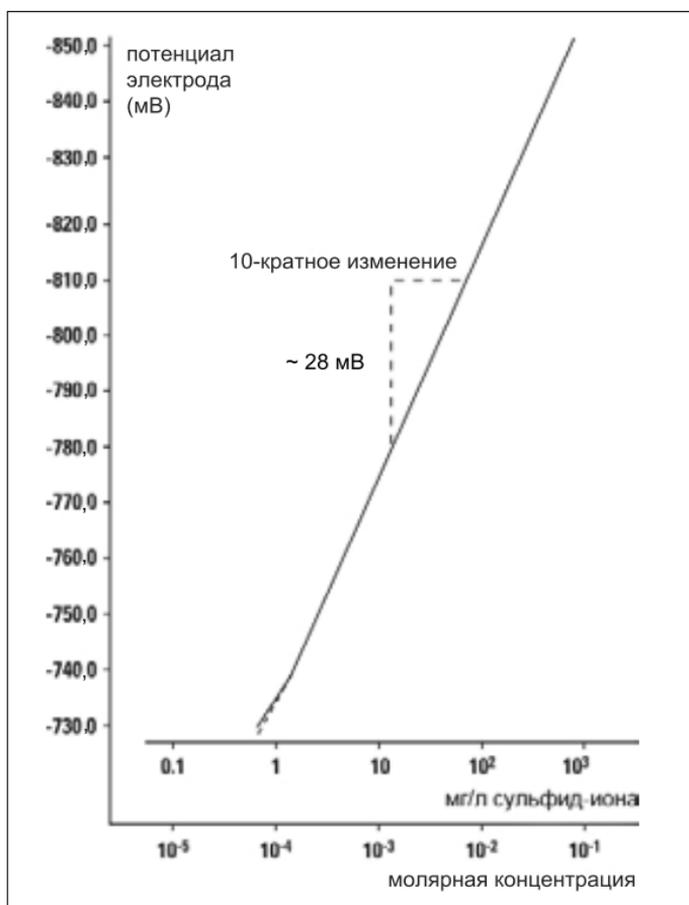


Рис. 4. Типичная кривая калибровки при определении сульфида

Порядок выполнения прямой калибровки с использованием иономера

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

1. Отмерьте 25 мл наименее концентрированного стандарта и 25 мл антиоксидантного буфера и слейте растворы в стакан емкостью 150 мл. Тщательно перемешайте раствор.
2. Ополосните электрод дистиллированной водой, тщательно просушите салфеткой и поместите в стакан с наименее концентрированным стандартом. После установления показаний отрегулируйте измеритель согласно указаниям руководства по эксплуатации таким образом, чтобы его показания соответствовали номинальной концентрации стандарта.
3. Отмерьте 25 мл более концентрированного стандарта и 25 мл антиоксидантного буфера и слейте растворы во второй стакан емкостью 150 мл. Тщательно перемешайте раствор.
4. Ополосните электрод дистиллированной водой, тщательно просушите салфеткой и поместите в стакан с более концентрированным стандартом. После установления показаний отрегулируйте измеритель согласно указаниям руководства по эксплуатации таким образом, чтобы его показания соответствовали номинальной концентрации второго стандарта.
5. Запишите результирующую величину крутизны. При температурах стандартов от 20 до 25°C крутизна должна лежать в пределах от -25 до -30 мВ.
6. Отмерьте 25 мл пробы и 25 мл антиоксидантного буфера и слейте растворы в чистый стакан емкостью 150 мл. Тщательно перемешайте раствор.

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

7. Ополосните электрод дистиллированной водой, тщательно просушите салфеткой и поместите в стакан с пробой. Считайте значение концентрации пробы на дисплее измерителя.

Примечание: допускается использовать другие объемы растворов, сохраняя пропорцию между объемами раствора и антиоксидантного буфера. Например, к 50 мл стандартного раствора или раствора пробы следует добавить 50 мл антиоксидантного буфера.

Порядок выполнения прямой калибровки с использованием измерителя потенциала

1. Включите анализатор в режим измерения потенциала.
2. Отмерьте 25 мл наименее концентрированного стандарта и 25 мл антиоксидантного буфера и слейте растворы в стакан емкостью 150 мл. Тщательно перемешайте раствор.
3. Ополосните электрод дистиллированной водой, тщательно просушите салфеткой и поместите в стакан с наименее концентрированным стандартом. После установления показаний запишите результат измерения в милливольтх и соответствующее значение концентрации.
4. Отмерьте 25 мл более концентрированного стандарта и 25 мл антиоксидантного буфера и слейте растворы во второй стакан емкостью 150 мл. Тщательно перемешайте раствор.
5. Ополосните электрод дистиллированной водой, тщательно просушите салфеткой и поместите в стакан с более концентрированным стандартом. После установления показаний запишите результат измерения в милливольтх и соответствующее значение концентрации.
6. Постройте калибровочную кривую на бумаге с полулогарифмической сеткой, откладывая измеренные значения электродных потенциалов в линейном масштабе от оси концентраций, имеющей логарифмический масштаб.
7. Отмерьте 25 мл пробы и 25 мл антиоксидантного буфера и слейте растворы в чистый стакан емкостью 150 мл. Тщательно перемешайте раствор.

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

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

Титрование сульфида

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

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

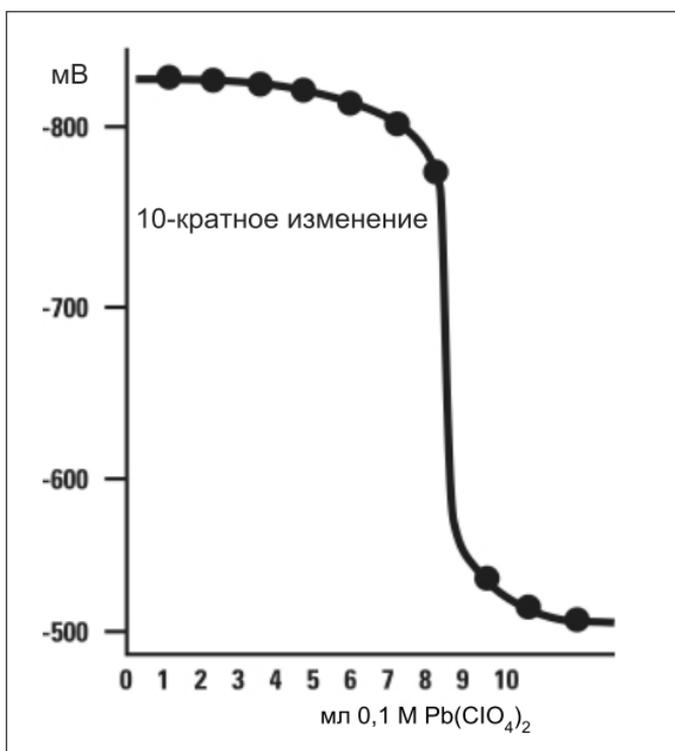


Рис. 5. Типичная кривая титрования 25 мл пробы с концентрацией сульфида 0,03 моль/л (до разбавления) раствором $Pb(ClO_4)_2$ в концентрации 0,01 моль/л.

Подготовка

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

Титрование

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

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

где:

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

V_{EQ} = объем титранта в точке эквивалентности

c = номинальная концентрация серебряного титранта

ТИТР = титр свинцового титранта

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

m = объем раствора пробы

Вычитание анализа

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

Подготовка

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

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

Порядок измерения методом вычитания анализа с использованием иономера

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

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

образом, чтобы его показания соответствовали номинальной концентрации стандарта.

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

Порядок измерения методом вычитания аналита с использованием измерителя потенциала

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

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

где:

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

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

Q = значение из табл. 6

Таблица 6. Значения Q для метода вычитания аналита

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

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

5. Характеристики электрода

Выходной сигнал электрода

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

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

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

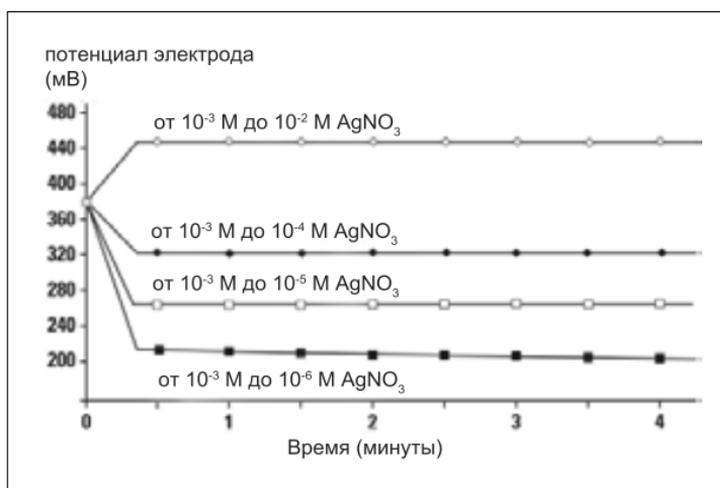


Рис. 6. Типичная реакция электрода на изменение концентрации AgNO_3

Повторяемость

Повторяемость ограничивается такими факторами, как колебания температуры, дрейф и шумы. В пределах рабочего диапазона электрода повторяемость не зависит от концентрации. При ежечасной калибровке электрода, для прямых измерений концентрации серебра можно получить повторяемость на уровне $\pm 2\%$, для прямых измерений концентрации сульфида — на уровне $\pm 4\%$.

Влияние температуры

Поскольку температура непосредственно влияет на величину электродного потенциала, температуры проб и стандартных растворов должны совпадать с точностью не хуже $\pm 1^\circ\text{C}$ ($\pm 2^\circ\text{F}$). В области концентраций 10^{-3} моль/л разность температур в 1°C приведет к возникновению погрешности в 2% при определении серебра, и в 4% — при определении сульфида. Абсолютный потенциал электрода сравнения медленно изменяется с температурой из-за равновесия растворимости, принципиально свойственного электроду. Изменение крутизны электрода с температурой связано с коэффициентом S в уравнении Нернста. Теоретические значения крутизны для различных температур приведены в табл. 7. В случае изменения температуры необходимо выполнить процедуры калибровки измерителя и электрода.

Электрод может работать в диапазоне температур от 0 до 100°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.

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

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

Изопотенциальная точка соответствует концентрации, при которой потенциал электрода не изменяется с температурой. Поскольку изопотенциальные точки для обоих электролитов известны, комбинированный серебро/сульфид-селективный электрод можно использовать с измерителями, поддерживающими автоматическую температурную коррекцию для ионоселективных измерений. Если в измерителе задать изопотенциальную точку и поместить датчик температуры в раствор пробы, каждый раз при изменении температуры измеритель будет автоматически корректировать наклон калибровочной кривой, благодаря чему повысится точность результатов измерений.

Таблица 7. Теоретические значения крутизны электрода при различных температурах

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

Мешающие ионы

Не допускается наличие ртути в серебряных пробах. Поскольку HgS и Hg_2S имеют крайне низкую растворимость, в сульфидных пробах ртуть присутствовать не будет. При определении серебра мешающее действие оказывают белки, содержащиеся в пробах пищевых продуктов и биологических образцов. Для устранения мешающего влияния белков пробу следует подкислить, доведя pH раствора до уровня 2-3 путем добавления 1 моль/л HNO_3 . Чувствительный элемент электрода окисляется под воздействием H_2O_2 .

Воздействие высоких уровней концентрации мешающих ионов может приводить к потере стабильности и увеличению времени установления сигнала электрода. В таком случае для восстановления характеристик электрода его необходимо выдержать в течение 30 мин в 0,2 моль/л растворе азотнокислого серебра.

Влияние pH

В основных растворах, не содержащих аммония, серебро реагирует с гидроксид-ионами, выпадая в осадок в виде Ag_2O . Этого можно избежать, немного подкисляя растворы до уровня pH ниже 8 с помощью раствора HNO_3 в концентрации 1 моль/л.

Ионы водорода связывают сульфид-ионы в комплексы, образуя бисульфид-ион (HS^-) и сероводород (H_2S). Чем ниже уровень pH, тем больше сульфид-ионов будет связано в комплексах. В кислых растворах сульфид находится, главным образом, в виде H_2S . В диапазоне промежуточных значений pH (приблизительно до pH 12) практически весь сульфид существует в виде HS^- . Только в сильно основных растворах сульфид остается в виде свободного иона (S^{2-}). Добавление антиоксидантного буфера ко всем пробам и стандартам позволяет поддерживать постоянный уровень ионов S^{2-} .

Комплексообразование

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

$$C_t = C_f + C_b$$

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

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

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

Сульфид образует комплексы с ионом водорода (HS^- и H_2S). Кроме того, сульфид-ион образует растворимые комплексы с элементарной серой, ионами олова, сурьмы и мышьяка.

Теория работы

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

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

где:

E = измеренный электродный потенциал

E_0 = потенциал электрода сравнения (константа)

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

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

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

$$A = y_i \cdot C_i$$

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

ионной силы. Ионная сила определяется следующим образом:

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

где:

C_i = концентрация i-го иона

Z_i = заряд i-го иона

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

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

К сульфидным растворам добавляют соответствующий антиоксидантный буфер, чтобы защитить стандарты и пробы от окисления, освободить сульфид-ионы от водородных ионов и выровнять фоновую ионную силу. Допускается использовать и другие растворы, которые не содержат ионов, являющихся мешающими по отношению к серебро/сульфид-чувствительному электроду. Для проб с высокой ионной силой (выше 0,1 моль/л) следует подготовить стандарты с фоновым составом, аналогичным составу пробы.

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

перехода добавится к погрешности измерения ион-селективного электрода.

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

6. Устранение неисправностей

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

Измеритель/титратор

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

Электрод

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

Пробы/измерения

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

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

Метод

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

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

Перечень контрольных операций при поиске неисправностей

Признак неисправности: показания вне пределов измерения или вне рабочего диапазона

Электрод загрязнен — см. указания по очистке электрода в разделе «Техническое обслуживание электрода».

Сухая диафрагма электрода — нажмите на колпачок электрода, чтобы слить несколько капель электролита.

Не залит электролит — залейте электролит до уровня заливочного отверстия электрода. См. дополнительные сведения в разделе «Подготовка электрода».

Воздушные пузырьки на чувствительном элементе — удалите пузырьки, осторожно постукивая по корпусу электрода.

Электрод не погружен в раствор — погрузите электрод в раствор.

Электрод неправильно подключен к измерителю — отключите и снова подключите электрод к измерителю.

Неисправность измерителя/титратора — см. руководство по эксплуатации измерителя/титратора.

Признак неисправности: низкое или нулевое значение крутизны электрода

Недостаточное количество электролита в электроде — залейте электролит до уровня заливочного отверстия электрода.

Электрод загрязнен — см. указания по очистке электрода в разделе «Техническое обслуживание электрода».

Сухая диафрагма электрода — нажмите на колпачок электрода, чтобы слить несколько капель электролита.

стандартные растворы загрязнены или приготовлены неправильно — приготовьте свежие стандартные растворы.

Не используется регулятор ионной силы либо антиоксидантный буфер — при определении серебра ко всем стандартам и пробам необходимо добавлять регулятор ионной силы. При определении сульфида ко всем стандартам и пробам необходимо добавлять соответствующий антиоксидантный буфер, за исключением тех случаев, когда используется метод вычитания аналита. См. сведения о регуляторе ионной силы и антиоксидантном буфере в разделах «Необходимое оборудование» и «Аналитические методы».

Электрод подвергается воздействию мешающих ионов — см. указания по очистке электрода в разделе «Техническое обслуживание электрода».

Признак неисправности: повышенное значение крутизны при измерении сульфида

Происходит окисление сульфида — во избежание окисления для приготовления сульфидных стандартов следует использовать только деаэрированную воду.

Признак неисправности: неустойчивые показания (показания постоянно или очень быстро меняются)

Недостаточное количество электролита в электроде — залейте электролит до уровня заливочного отверстия электрода.

Электрод загрязнен — см. указания по очистке электрода в разделе «Техническое обслуживание электрода».

Сухая диафрагма электрода — нажмите на колпачок электрода, чтобы слить несколько капель электролита.

Не используется регулятор ионной силы либо антиоксидантный буфер — при определении серебра ко всем стандартам и пробам необходимо добавлять регулятор ионной силы. При определении сульфида ко всем стандартам и пробам необходимо добавлять соответствующий антиоксидантный буфер, за исключением тех случаев, когда используется метод вычитания аналита. См. сведения о регуляторе ионной силы и антиоксидантном буфере в раздела «Необходимое оборудование» и «Аналитические методы».

Воздушные пузырьки на чувствительном элементе — удалите пузырьки, осторожно постукивая по корпусу электрода.

Неправильное заземление измерителя/титратора или мешалки — проверьте цепи заземления измерителя/титратора и мешалки.

Неисправность измерителя/титратора — см. руководство по эксплуатации измерителя/титратора.

Признак неисправности: ошибочные результаты измерений (при правильной калибровочной кривой)

Стандартные растворы загрязнены или приготовлены неправильно — приготовьте свежие стандартные растворы.

Несоответствующий масштаб бумаги с полулогарифмической сеткой — см. раздел «Прямая калибровка».

Неправильный знак значения потенциала — значения потенциала необходимо записывать с учетом знака.

Несоответствующие единицы измерения — используйте соответствующий переводной коэффициент. При определении серебра: 10^{-3} моль/л = 107,9 мг/л. При определении сульфида: 10^{-3} моль/л = 32,06 мг/л.

Комплексообразователи в пробе — используйте метод стандартных добавок, метод титрования или процедуру расщепления комплексов.

Регулятор ионной силы или антиоксидантный буфер был добавлен к стандартам, но не был добавлен к пробам — регулятор ионной силы или антиоксидантный буфер необходимо добавлять в равных пропорциях ко всем стандартам и пробам.

Признак неисправности: дрейф (показания медленно меняются в одном направлении)

Недостаточное количество электролита в электроде — залейте электролит до уровня заливочного отверстия электрода.

Электрод загрязнен — см. указания по очистке электрода в разделе **«Техническое обслуживание электрода»**.

Сухая диафрагма электрода — нажмите на колпачок электрода, чтобы слить несколько капель электролита.

Пробы и стандарты имеют различную температуру — все растворы в процессе измерений должны иметь одну и ту же температуру.

Используется несоответствующий электролит — см. рекомендуемый электролит в разделе **«Подготовка электрода»**.

Происходит окисление сульфида — во избежание окисления для приготовления сульфидных стандартов следует использовать только деаэрированную воду. Сульфидные пробы необходимо разбавлять антиоксидантным буфером в отношении 1:1 сразу после отбора, за исключением тех случаев, когда измерение выполняется методом вычитания аналита.

Общая концентрация растворенных соединений превышает 1 моль/л — разбавьте растворы.

Неправильное заземление измерителя или мешалки — проверьте цепи заземления измерителя и мешалки.

Тепло от мешалки передается раствору — подложите под стакан теплоизолирующую прокладку.

7. Информация для заказа

Наименование	№ заказа
Комбинированный серебро/сульфид-селективный электрод perfectION comb Ag ⁺ /S ²⁻ с разъемом BNC:	51344700
Комбинированный серебро/сульфид-селективный электрод perfectION comb Ag ⁺ /S ²⁻ с разъемом Lemo:	51344800
Электролит Ion Electrolyte B:	51344751
Электролит Ion Electrolyte C (точное определение серебра):	51344752
Электролит Ion Electrolyte A (точное определение сульфида):	51344750
Стандартный раствор серебра 1000 мг/л:	51344770
Стандартный раствор сульфида 1000 мг/л:	51344781
Регулятор ионной силы для твердотельных ИСЭ:	51344760
Съемный конус:	00022986

8. Технические характеристики электрода

Тип диафрагмы

твердотельная

Диапазон измеряемых концентраций

Серебро: от 10^{-7} до 1 моль/л
от 0,01 до 108 000 мг/л
Сульфид: от 10^{-7} до 1 моль/л
от 0,003 до 32 000 мг/л

Диапазон pH

от 2 до 12

Диапазон температур

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

Сопротивление электрода

Менее 1 МОм

Повторяемость

Серебро ± 2%
Сульфид ± 4%

Размеры

Диаметр корпуса: 13 мм
Диаметр колпачка: 16 мм
Длина кабеля: 1,2 м

* Технические характеристики могут быть изменены без уведомления

www.mt.com

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-51710851