

КАЛІБРУВАННЯ ФТОРИДСЕЛЕКТИВНОГО ЕЛЕКТРОДА МЕТОДОМ ГРАДУЮВАЛЬНОГО ГРАФІКА

В.М.Дідич¹, В.О.Поджаренко², О.М.Васілевський²

¹Вінницький національний медичний університет ім. М.І.Пирогова, кафедра біофізики, медичної інформатики та медичної апаратури, 21018, Вінниця, вул. Пирогова, 56

²Вінницький національний технічний університет, кафедра метрології та промислової автоматики, 21021, Вінниця, Хмельницьке шосе, 95, тел. (0432) 59-86-72

e-mail: wasilevskiy@mail.ru

The results of experimental calibration description of fluoridselections electrode are in-process pointed at the use as an auxiliary chlorineserebryans electrode for the analysis of constituents component of humus in soils.

Вступ. Метод градуювального графіку полягає у вимірюванні потенціалу іон-селективного електрода відносно допоміжного електрода, з подальшим знаходженням компоненту, який вимірюється за градуювальною характеристикою. Процедура аналізу включає в себе калібрування іон-селективного електрода шляхом вимірювання активності іонів, концентрацію яких потрібно визначити в пробі.

Задача калібрування фторидселективного електрода на сьогоднішній день є актуальною для проведення експрес-аналізу складових елементів гумусу в ґрунті, оскільки даний хімічний елемент є одним із компонентів, що відповідають за показники родючості ґрунтів.

Викладення основного матеріалу дослідження. Процедура калібрування полягає у вимірюванні потенціалу іонселективного електрода у стандартних розчинах з відомим вмістом іону, що визначається. Далі на основі отриманих результатів вимірювань будується графік. Концентрацію іонів в іонометрії прийнято виражати через величину рХ, що пов'язана з активністю іонів таким співвідношенням

$$pX = -\lg a, \quad (1)$$

де a – активність вільних іонів, яка пов'язана з концентрацією виразом

$$a = kC, \quad (2)$$

де C – молярна концентрація;

k – коефіцієнт активності.

Тому залежність зміни потенціалу ΔU від активності іонів, що вимірюються, без використання термокомпенсації, можна описати рівнянням [1]

$$\Delta U = U_0 + S \cdot pX, \quad (3)$$

де ΔU – різниця потенціалів між вимірювальним і допоміжним електродами (мВ);

U_0 – значення потенціалу в початковій точці діапазону вимірювання (мВ);

S – кутовий коефіцієнт нахилу електродної функції (крутизна), величина якого залежить від температури середовища в якому здійснюють вимірювання (теоретичне значення при температурі 25°C складає 59,16 мВ/рХ для однозарядних іонів, і 29,58 мВ/рХ для двох розрядних іонів).

Постійність коефіцієнта активності k досягається при підтриманні однакової іонної сили в калібрувальних розчинах та розчинах, що аналізуються шляхом добавлення фоновго електроліту. Кутовий коефіцієнт залишається постійним при умові, що температура не змінюється. Якщо дані умови не виконуються, то це призводить до збільшення похибки вимірювань [2].

Для підвищення точності вимірювання активності іонів та точності калібрування іонселективних електродів обов'язково потрібно врахування температури середовища, що аналізується. Для цього рівняння перетворення (3) приведемо до такого вигляду

$$\Delta U = U_{ст} + \frac{\alpha(273,16 + t)}{n} (pX - pX_{ст}), \quad (4)$$

де pX - від'ємний десятковий логарифм активності іонів, що визначається;
 $pX_{ст}$, $U_{ст}$ - координати ізопотенціальної точки електродної системи;
 α - температурний коефіцієнт крутизни S , який дорівнює $198,4 \cdot 10^{-3} / ^\circ C$;
 t - температура середовища, що аналізується ($^\circ C$);
 n - заряд іону, активність якого вимірюється.

Таким чином, використання рівняння (4) характерне для іонселективних електродів, що мають нормовані координати ізопотенціальної точки.

Для вимірювання активності іонів фториду, як складового елементу гумусу в ґрунтах, необхідне використання фторидселективного електроду, але для використання його в складі автоматизованого засобу контролю потрібно побудувати градуювальний графік залежності різниці потенціалів ΔU від активності чи концентрації стандартних (градуювальних) розчинів з відомою концентрацією, тобто відкалібрувати. Подальше знаходження концентрації середовища, що аналізується, здійснюється за виміряними значеннями різниці потенціалів.

При калібруванні фтоселективного електроду ЭФ-У1 в парі з хлорсрібним допоміжним електродом ЭВЛ-1М3.1 отримано наступні експериментальні дані. Значення різниці потенціалів між вимірювальним і допоміжним електродами дорівнювало $\Delta U_1 = 142$ мВ при концентрації $C_{ст} = 2,8 \cdot 10^{-3}$ М ($pF = 2,55$) і температурі середовища, що аналізується $19^\circ C$. Оскільки фторид має заряд іону, що дорівнює мінус один, і температура відхиляється від $25^\circ C$, то кутовий коефіцієнт нахилу електродної функції фторидселективного електроду буде відрізнятись від загальноприйнятого стандартного значення, і відповідно до рівняння (4), буде дорівнювати

$$S = \frac{\alpha(273,16+t)}{n} = \frac{198,4 \cdot 10^{-3}(273,16+19)}{-1} \approx -57,96 \text{ мВ/pF}. \quad (5)$$

Результати калібрування фторидселективного вимірювального перетворювача, які були отримані при використанні стандартних розчинів з концентраціями 2,55 pF, 2,86 pF ($\Delta U_2 = 124$ мВ), 3,16 pF ($\Delta U_3 = 106,6$ мВ) та 3,48 pF ($\Delta U_4 = 88,1$ мВ), наведено на рисунку 1. Межею вимірювань, відповідно до визначення IUPAS, рахують концентрацію іонів, при якій аналітичний сигнал стає вдвоє більшим фонового.

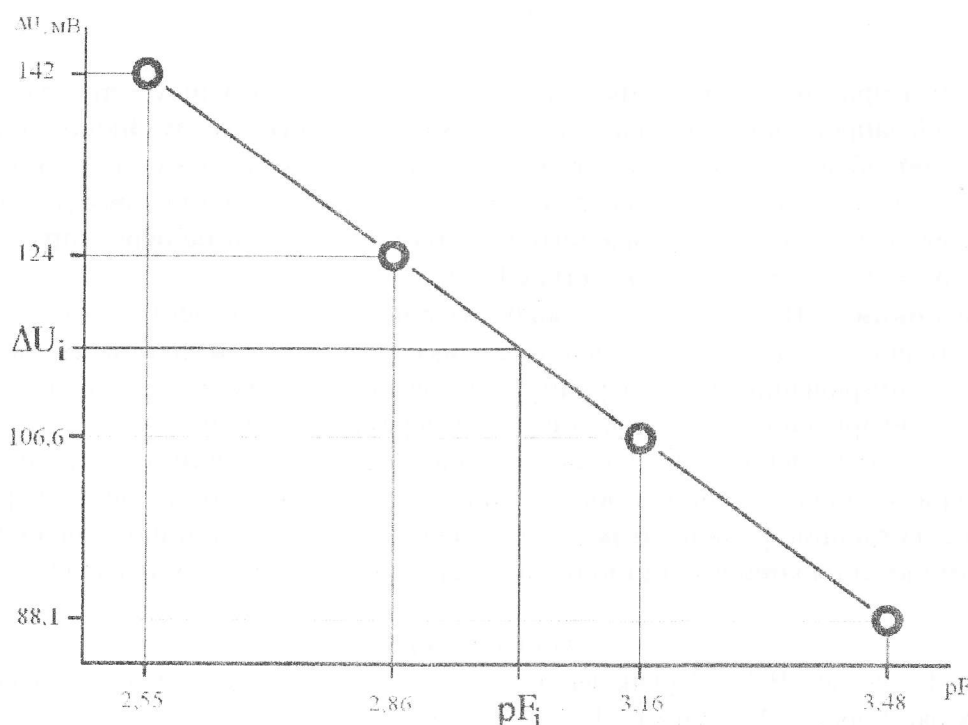


Рисунок 1 – Результати калібрування фторидселективного вимірювального перетворювача

При подальшому використанні відкаліброваного фторидселективного вимірювального перетворювача концентрація іонів фториду в середовищі, що аналізуватиметься визначається за допомогою градуовального графіку (рис. 1) шляхом вимірювань різниці потенціалів ΔU .

На основі отриманого градуовального графіку процедуру визначення концентрації іонів можна автоматизувати, шляхом введення в мікроконтролер значень різниці потенціалів фторидселективного електрода і відповідних їм значень рF, отриманих в результаті калібрування в стандартних розчинах. Значення молярної концентрації автоматично можна розраховувати за формулою

$$C = 10^{-pX}, \quad (6)$$

де C – концентрація, моль/дм³.

Значення масової концентрації іонів розраховується за рівнянням

$$C_m = M \cdot 10^{-pX}, \quad (7)$$

де C – концентрація, г/дм³;

M – молярна маса іона, г/моль.

Крім того, виміряні значення можна автоматично корегувати і тим самим зменшувати похибку вимірювання, за допомогою введення у систему контролю вимірювального каналу температури та перерахунку кутового коефіцієнту нахилу електродної функції в залежності від температури середовища, що аналізується за формулою (5).

В іонометричному аналізі дуже важливе місце займає попереднє оцінювання похибки визначення компонента, що аналізується. За характером похибки всі режими вимірювань діляться на дві групи. До першої групи відносяться вимірювання в одиницях рX. Похибка вимірювання рX є абсолютною і розраховується таким чином

$$\Delta pX = \frac{\Delta u}{S}, \quad (8)$$

де Δu - абсолютне відхилення різниці потенціалів ΔU від дійсного значення.

До другої групи відносяться режими вимірювання концентрації в г/дм³ і активності іонів, що аналізуються. Похибка в даному випадку носить характер відносної δ і розраховується за формулою

$$\delta = \frac{\Delta u \ln(10)}{S} 100\%. \quad (9)$$

Оцінка принципово можливої точності вимірювань в першу чергу залежить від можливостей запропонованого (вибраного) вимірювального каналу. Якщо максимальна абсолютна похибка вимірювання потенціалу в розробленому вимірювальному каналі складає біля 0,2 мВ, то для однорозрядного іона фториду, у відповідності з формулою (9), максимальна відносна похибка вимірювання концентрації не перевищує 0,8 % при температурі середовища, що аналізується 19 °С.

Висновки. В результаті калібрування фторидселективного електрода побудовано його градуовальну характеристику, яка дає можливість автоматизувати процедуру вимірювання концентрації іонів фториду. Також встановлено, що на результати вимірювань суттєво впливає температура середовища, що аналізується. Тому доповнення засобу вимірювання концентрації іонів вимірювальним каналом температури дозволяє зменшити його похибку за рахунок автоматичного перерахунку крутизни електродної функції. В результаті аналізу встановлено, що відносна похибка засобу вимірювання концентрації іонів при калібруванні не перевищувала 0,8%.

ЛІТЕРАТУРА

1. Безуглый В.Д., Худякова Т.А. и др. Титриметрические методы анализа неводных растворов. – М.: Химия, 1986. – 384 с.
2. Аш Ж. Датчики измерительных систем: В 2-х книгах. Кн. 2. Пер. с франц. – М.: Мир, 1992. – 424 с.