

УДК 543.07; 621.187

## Экспериментальная оценка измерительной характеристики анализатора натрия в области малых значений его концентрации

© 2012 г. Родионов А.К.

ООО “Взор”<sup>1</sup>

Представлены результаты испытаний анализатора натрия в широком диапазоне его концентраций при различных температурах контролируемой среды. Показано, что измерительная характеристика прибора (электрода) в координатах потенциал – рNa может быть с достаточной точностью аппроксимирована линейной зависимостью в диапазоне до рNa = 8.88. Приведены значения погрешностей получаемых оценок концентрации натриевых ионов.

Концентрация ионов натрия в рабочих средах тепловых и атомных электростанций нормируется на весьма низких уровнях. Типовые допустимые пороговые значения находятся в диапазоне 5–10 мкг/дм<sup>3</sup>, а для отдельных сред не превышают 1 мкг/дм<sup>3</sup>. На атомных электростанциях практический интерес представляют измерения и в диапазоне 0.01–1.0 мкг/дм<sup>3</sup>.

В приборах для измерения концентрации ионов натрия, так называемых анализаторах натрия или рNa-мерах, нашедших широкое распространение в промышленности, чувствительным элементом служит стеклянный натрий-селективный электрод. Его потенциал пропорционален логарифмическому показателю активности ионов натрия рNa. В сильно разбавленных средах, характерных для предприятий теплоэнергетики, величины активностей и концентраций можно считать совпадающими, поэтому обычно говорят об измерении концентрации. В силу того что электрод чувствителен также и к ионам водорода, во всех приборах подобного типа осуществляется подщелачивание контролируемой среды, снижающее концентрацию ионов водорода до уровня, когда реакцией натриевого электрода на эти ионы можно пренебречь.

В специальной литературе, посвященной ионоселективным электродам [1–4], зависимость потенциала электрода от логарифмического показателя концентрации измеряемых ионов обычно называют электродной функцией. Она характеризует сам электрод и может быть измерена при использовании идеального опорного электрода, имеющего стабильный потенциал в любой контролируемой среде. Для специалистов в области приборостроения представляет интерес характеристика электрода в конкретной измерительной системе, в которой осуществляется необходимая пробоподготовка и применяется определенный

опорный электрод. Поэтому, чтобы подчеркнуть факт исследования конкретного типа прибора, воспользуемся эквивалентным термином – измерительная характеристика электрода.

Обычно предполагается, что измерительная характеристика натриевого электрода в координатах потенциал электрода Е – логарифмический показатель рNa линейна. В силу данного предположения для градуировки прибора будет вполне достаточно двух контрольных точек – результатов измерения для двух растворов с известной концентрацией натрия. Более того, электроды, не бывшие в эксплуатации (новые электроды), в подавляющем большинстве имеют крутизну измерительной характеристики, совпадающую с большой точностью с теоретической крутизной по Нерсту, равной  $S_{\text{теор}} = 0.1984T$ , где  $T$  – температура, К. Для таких электродов достаточна градуировка по одной контрольной точке.

Практика показывает обоснованность такого предположения о линейности измерительной характеристики, а также правомерность процедуры градуировки, по крайней мере, при работе в диапазоне концентраций от 1 мкг/дм<sup>3</sup> и выше. В этом диапазоне относительно легко проверить линейность измерительной характеристики электрода по контрольным растворам солей натрия. Пользователь прибора при необходимости сам выполняет данную проверку.

В диапазоне малых концентраций (меньше и существенно меньше 1 мкг/дм<sup>3</sup>) проверка измерительной характеристики натриевого электрода сопряжена с практическими трудностями. Во-первых, значительно возрастает вероятность внесения загрязнений в контрольный раствор. Во-вторых, значительно увеличивается продолжительность установления стационарного потенциала электрода, что весьма затрудняет проведение надежных измерений. Известно, например, что длительность установления показаний на обессоленной воде может составлять несколько часов.

<sup>1</sup> 603106, Нижний Новгород, а/я 253.

Причем нельзя сказать с полной уверенностью, связано ли это именно со стабилизацией потенциала электрода либо с длительной отмывкой всей гидравлической системы от следов натрия. Поэтому обычно для диапазона малых концентраций одиночное измерение по контрольному раствору с малой концентрацией натрия, даже с положительным результатом, не воспринимается вполне убедительным. Выполнить подобную проверку пользователю прибора в обычных производственных условиях практически невозможно. Таким образом, очевидна необходимость специальных исследований, обосновывающих реализованную в приборе конкретного типа процедуру измерений в диапазоне малых концентраций.

Подобные исследования были проведены для одного из отечественных новых приборов, предназначенного для измерения именно малых концентраций ионов натрия, в частности в области концентраций менее 1 мкг/дм<sup>3</sup>. Испытывался прибор МАРК-1002Т. Для подщелачивания анализируемой среды в режиме измерения низких концентраций натрия использовалась органическая щелочь – дизопропиламин. Дозирование реагента осуществлялось системой автоматического регулирования, поддерживающей фиксированный уровень реагента в среде. В качестве рабочего натриевого электрода применялся электрод ЭС-10-07 Гомельского завода измерительных приборов.

Измерялся потенциал натриевого электрода относительно некоторого другого (опорного) электрода, имеющего стабильный потенциал при фиксированном значении pH среды. Классический опорный электрод с жидкостным контактом в виде солевого мостика в приборе не использовался.

Конечная цель проводимых исследований – получение аналитических соотношений, описывающих поведение натриевого электрода в интересующем диапазоне концентраций и температур.

На первом этапе испытаний измерялся потенциал электрода в растворе с относительно большой концентрацией ионов натрия – 115 мкг/дм<sup>3</sup>, а также в обессоленной воде. Указанный раствор хорошо воспроизводим и обычно рекомендуется для поверки или градуировки серийных приборов. Поток обессоленной воды, получаемый на специальной установке, позволяет проводить долговременные наблюдения и достичь повторяемости получаемых результатов измерений. Следует отметить, что, в отличие от классической схемы установки с последовательно включенными ионообменными фильтрами [катионит, анионит, ФСД (фильтр смешанного действия)], в используемой установке на выходе был дополнительно установлен фильтр с катионитом.

Данные, полученные по этим двум контрольным точкам, даже при неизвестной концентра-

ции ионов натрия в обессоленной воде, позволяют в некоторой степени оценить измерительные возможности электрода.

Испытания проводились при температуре близкой к 25°C. Были получены следующие результаты: в растворе 115 мкг/дм<sup>3</sup> потенциал электрода  $E_{115} = 102$  мВ, в обессоленной воде  $E_{o.b} = -124$  мВ. В предположении линейности измерительной характеристики натриевого электрода, а также при условии, что электрод обладает теоретической крутизной характеристики для температуры 25°C, равной 59.12 мВ/pNa, можно оценить диапазон изменения логарифмического показателя концентрации ионов натрия в этих двух точках измерения. Этот диапазон составит:  $\Delta pNa = (E_{115} - E_{o.b})/59.12 = 3.82$ . Таким образом, если в растворе 115 мкг/дм<sup>3</sup> значение  $pNa_{115} = 5.3$ , то в обессоленной воде  $pNa_{o.b} = 9.12$ . Последнее соответствует концентрации ионов натрия 0.0176 мкг/дм<sup>3</sup>.

Очевидно, что реальный электрод отличается от теоретического (идеализированного). Из теоретических исследований, а также из практического опыта известны два вида искажений измерительной характеристики реального электрода [1–3]. Одно из них – снижение крутизны относительно ее теоретического значения. Оно мало (в пределах 2%), в противном случае электрод считается дефектным и выбраковывается. Второе искажение измерительной характеристики – появление нелинейного участка в области больших значений  $pNa$  (малых концентраций ионов натрия). Изменение потенциала электрода в этой области отстает от изменений величины  $pNa$  – потенциал электрода оказывается всегда выше потенциала идеального электрода.

На рис. 1 представлены возможные измерительные характеристики электрода. Все три линии показаны пересекающимися в одной точке, для определенности соответствующей  $pNa = 5.3$  (115 мкг/дм<sup>3</sup>). Такое изображение соответствует процедуре градуировки в растворе с концентрацией натриевых ионов 115 мкг/дм<sup>3</sup>, когда все электроды приводятся к одному потенциалу (измеренный потенциал в приборе смещается на определенное значение).

Как следует из рис. 1, некоторый потенциал  $E_{эл}$  достигается идеальным электродом в среде, концентрация ионов натрия в которой характеризуется показателем  $pNa_1$ . Электрод с линейной характеристикой уменьшенной крутизны приобретает указанный потенциал в среде с  $pNa_2$ , а электрод, обладающий нелинейным участком характеристики, будет иметь данный потенциал в среде с показателем  $pNa_3$ . В блоке, в котором осуществляется преобразование измеренного потенциала электрода в значение  $pNa$ , представляемого на индикаторе прибора, используется опреде-

ленная измерительная характеристика электрода. Если функция преобразования в блоке осуществляется в соответствии с характеристикой идеального электрода, то на индикаторе будет представлена величина  $p\text{Na}_1$ . Она будет соответствовать истинному значению  $p\text{Na}$  среды, только если электрод идеальный. В противном случае при наличии указанных искажений характеристики электрода показания индикатора будут всегда заниженными относительно истинного значения  $p\text{Na}$  среды.

Очевидно, что показания прибора будут более точными, если принять во внимание возможные искажения измерительной характеристики. Учесть отклонение реальной крутизны электрода от идеальной довольно просто при градуировке по двум контрольным растворам. Измерение крутизны, как правило, всегда осуществляется при градуировке прибора, причем используются контрольные растворы с относительно большой концентрацией натрия. Однако подобная градуировка (оценивающая истинное значение крутизны) позволяет "исправить" измерение только при работе в области линейного участка электродной характеристики. Как только значения  $p\text{Na}$  контролируемой среды попадут в нелинейную область, показания прибора снова будут заниженными относительно истинного значения  $p\text{Na}$ . Если прибор фиксирует концентрацию ионов натрия, то показания будут всегда завышенными.

Учесть отклонение характеристики электрода от линейной практически не представляется возможным из-за того, что нелинейность проявляется при весьма малых концентрациях натрия, где контрольные растворы малонадежны. Поэтому в преобразовательном блоке в подавляющем числе случаев используется линейная характеристика преобразования. Но тогда справедлив вывод о том, что прибор будет давать завышенную оценку концентрации натриевых ионов относительно их истинного значения.

Таким образом, можно сказать, что полученное при измерениях и представленное ранее значение концентрации ионов натрия в обессоленной воде  $0.0176 \text{ мкг}/\text{дм}^3$  является верхней оценкой реальной концентрации ионов натрия в данной воде.

На втором этапе испытаний ставилась задача более подробного изучения вида измерительной характеристики электрода. Высокая стабильность электродной пары, а также измерительной системы прибора позволяла надеяться на получение надежных данных даже при весьма длительном наблюдении, исключающем влияние переходных процессов установления потенциалов электродов. Для минимизации возможных неконтролируемых загрязнений контрольных рас-

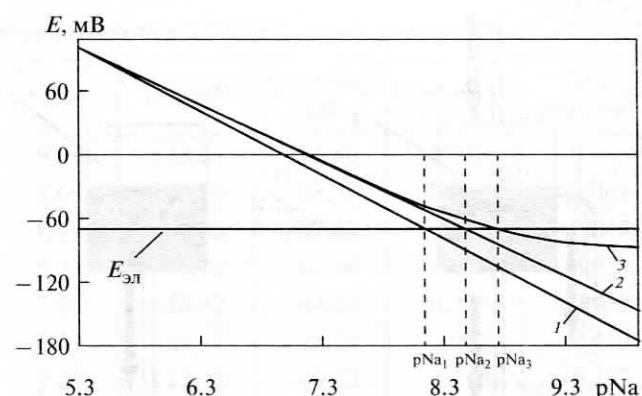


Рис. 1. Возможная измерительная характеристика натриевого электрода.

Электрод: 1 – идеальный (теоретический); 2 – с крутизной характеристики несколько меньшей, чем у идеального электрода; 3 – реальный, с крутизной характеристики меньшей идеальной и областью нелинейности при больших значениях  $p\text{Na}$

творов было решено готовить растворы непосредственно в потоке анализируемой жидкости.

Для воспроизведения на непрерывном потоке растворов с малой концентрацией натрия использовался известный принцип смешения двух потоков жидкости: один – поток обессоленной воды, другой – поток раствора с относительно большой и известной концентрацией натрия. Разбавление раствора натрия с известной концентрацией происходит пропорционально отношению массового расхода обессоленной воды к массовому расходу самого исходного раствора. Таким образом, обеспечение стабильных массовых расходов каждого потока дает возможность получить стабильный раствор с малой концентрацией натрия.

Схема экспериментальной установки показана на рис. 2. Обессоленная вода подавалась на гидропанель прибора из специальной емкости, расположенной выше прибора. Уровень воды в этой емкости поддерживался постоянным за счет перелива избытка жидкости с определенного уровня. В поток обессоленной воды непрерывно дозировался перистальтическим насосом поток раствора с известной концентрацией натрия из другой емкости (контрольный раствор). Стабильность потоков обеспечивалась постоянным уровнем жидкости в первой емкости и работой перистальтического насоса. Кроме того, в магистраль с суммарным потоком был дополнительно установлен нагреватель. Это позволяло производить исследования не только при нормальной температуре контролируемой среды (близкой к  $25^\circ\text{C}$ ), но и при повышенной (до  $40^\circ\text{C}$ ).

Расход среды периодически измерялся путем взвешивания набранной за определенный временной интервал (как правило, минутный) массы

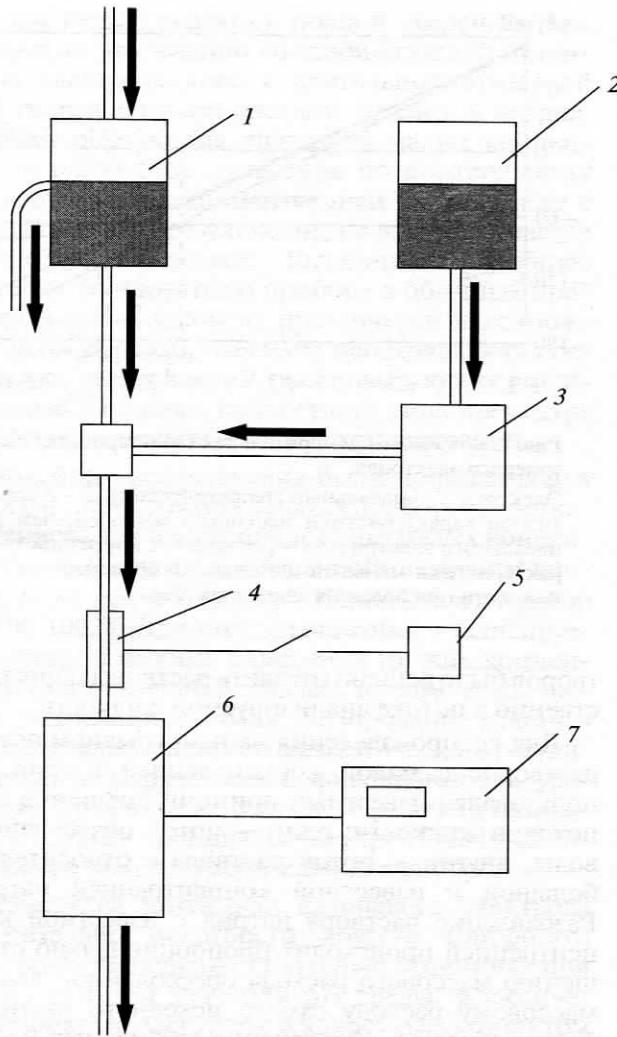


Рис. 2. Схема экспериментальной установки.

1, 2 – емкости с обессоленной водой и контрольным раствором  $\text{NaCl}$ ; 3 – перистальтический насос; 4 – нагреватель; 5 – источник питания; 6 – гидропанель ГП-1002Т; 7 – преобразовательный блок анализатора натрия МАРК-1002Т

прошедшей через каждый канал жидкости. Использовались секундомер СОСпр-2б-2-010, лабораторные аналитические весы В153 (для взвешивания малых масс) и В1502 (для взвешивания относительно больших масс).

Последовательность работы была следующая. С помощью лабораторных аналитических весов на обессоленной воде готовился раствор соли  $\text{NaCl}$  с относительно большой концентрацией ионов натрия. Затем из него последовательным разбавлением (также с использованием весов) готовился другой раствор, который, для исключения возможных грубых ошибок приготовления, проверялся на предварительно отградуированном анализаторе натрия. Если показания этого прибора совпадали (в пределах погрешности при-

бора) с расчетной концентрацией натрия в растворе, то в дальнейшем этот раствор служил в исследованиях контрольным. В последующих расчетах концентрацию ионов натрия в данном растворе полагали равной значению, определенному исходной навеской соли и процедурой разбавления.

Циклически изменялась температура контролируемой среды от комнатной (близкой к  $25^\circ\text{C}$ ) до  $40^\circ\text{C}$ . Интервал выдержки при постоянной температуре составлял 40–60 мин. После двух трех циклов нагрев–охлаждение для каждого контрольного раствора фиксировался установленный потенциал электрода (при комнатной и при повышенной температурах). Значение  $115 \text{ мкг}/\text{дм}^3$  получено в растворе без разбавления. Измерения проводились почти 10 сут. Результаты испытаний представлены в табл. 1 и 2.

Концентрации  $C_{\text{доб}}$  рассчитывались делением концентрации натрия в исходном контрольном растворе  $C_{\text{конт}}$  на степень разбавления раствора, равную отношению массовых расходов обессоленной воды и подмешиваемого к ней контрольного раствора. Массовые расходы измерялись для каждого опыта.

Концентрация ионов натрия в обессоленной воде  $C_{\text{o.в}}$  – величина неопределенная. Верхнее возможное ее значение, как указано выше, равно  $0.0176 \text{ мкг}/\text{дм}^3$ . Варьирование концентрации в пределах допустимых значений (от  $0.0176 \text{ мкг}/\text{дм}^3$  и ниже) мало влияет на результаты проведенного эксперимента. В таблицах для определенности принято  $C_{\text{o.в}} = 0.015 \text{ мкг}/\text{дм}^3$ .

Экспериментально измеренная характеристика электрода (полученная совокупность точек на плоскости  $E-\text{pNa}$ ) для температур  $25$  и  $40^\circ\text{C}$  аппроксимировалась прямой вида  $E_{25,40}(\text{pNa}) = E_{25,40}^0 - S_{\text{теор}}\text{pNa}$ , имеющей теоретическую крутизну и неопределенное смещение  $E_{25,40}^0$ , которое подбиралось таким образом, чтобы значения  $|\Delta C|$  не превышали  $0.03 + 0.12C_{\Sigma}$  (для  $25^\circ\text{C}$ ) и  $0.06 + 0.24C_{\Sigma}$  (для  $40^\circ\text{C}$ ).

В силу того, что точно выдержать температуру контролируемой воды не представлялось возможным, экспериментально измеренный потенциал электрода приводился к температуре, близкой к температуре конкретного опыта. Приведение к фиксированной температуре, т.е. расчет  $E_{25}$  и  $E_{40}$ , осуществлялось по формуле, которая аналитически отражает поведение электрода в исследуемой области температур и была получена в ходе описываемого эксперимента.

Графически результаты эксперимента представлены на рис. 3. Видно, что измерительная характеристика натриевого электрода достаточно хорошо аппроксимируется линейной зависимо-

**Таблица 1. Результаты испытаний при температуре близкой к 25°C ( $C_{0,b} = 0.015 \text{ мкг/дм}^3$ )**

| $t, ^\circ\text{C}$ | $E, \text{мВ}$ | $C_{\text{доб}}, \text{мкг/дм}^3$ | $C_{\Sigma}, \text{мкг/дм}^3$ | $C_{\text{конт}}, \text{мкг/дм}^3$ | pNa  | $E_{25}, \text{мВ}$ | $E_{25}(\text{pNa}), \text{мВ}$ | $C, \text{мкг/дм}^3$ | $\Delta C, \text{мкг/дм}^3$ |
|---------------------|----------------|-----------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|------|---------------------|---------------------------------|----------------------|-----------------------------|
| 25.2                | -124           | 0                                 | 0.015                         | 0                                  | 9.19 | -123.50             | -124.60                         | 0.016                | 0                           |
| 26.0                | -103           | 0.0323                            | 0.0473                        | 5.8                                | 8.69 | -100.70             | -95.07                          | 0.038                | -0.009                      |
| 24.8                | -87            | 0.0635                            | 0.0785                        | 10.4                               | 8.47 | -87.45              | -82.06                          | 0.064                | -0.015                      |
| 25.1                | -73            | 0.127                             | 0.142                         | 10.4                               | 8.21 | -72.78              | -66.84                          | 0.113                | -0.029                      |
| 24.8                | -48            | 0.329                             | 0.344                         | 60.0                               | 7.83 | -48.42              | -44.12                          | 0.291                | -0.053                      |
| 25.6                | -31            | 0.7                               | 0.715                         | 19.0                               | 7.51 | -29.77              | -25.34                          | 0.602                | -0.113                      |
| 26.4                | -15            | 1.33                              | 1.345                         | 40.0                               | 7.23 | -12.22              | -9.12                           | 1.192                | -0.153                      |
| 26.3                | 8              | 3.0                               | 3.015                         | 79.2                               | 6.88 | 10.49               | 11.61                           | 2.890                | -0.128                      |
| 26.1                | 26             | 5.57                              | 5.585                         | 162.0                              | 6.61 | 28.05               | 27.44                           | 5.720                | 0.135                       |
| 26.7                | 44             | 10.90                             | 10.945                        | 318.0                              | 6.32 | 47.07               | 44.71                           | 12.0                 | 1.050                       |
| 25.5                | 103            | 115.0                             | 115.015                       | 115.0                              | 5.30 | 103.80              | 105.10                          | 109.30               | -5.70                       |

Примечание.  $t, E$  – температура контролируемой среды и потенциал электрода, зафиксированные по показаниям индикатора прибора;  $C_{\text{доб}}$  – концентрация ионов натрия, создаваемая добавкой контрольного раствора;  $C_{\Sigma} = C_{\text{доб}} + C_{0,b}$ ;  $C_{\text{конт}}$  – концентрация ионов натрия в исходном контрольном растворе; pNa – логарифмический показатель от  $C_{\Sigma}$ ;  $E_{25}$  – потенциал электрода, приведенный к температуре 25°C;  $E_{25}(\text{pNa})$  – аппроксимация характеристики электрода при 25°C;  $C = 23 \times 10^{-\text{pNa}_{25}(E)}$  – оценка значения концентрации ионов натрия, полученная путем преобразования измеренного потенциала  $E_{25}$  в значение концентрации, где функция  $\text{pNa}_{25}(E)$  является обратной к функции  $E_{25}(\text{pNa})$ ;  $\Delta C$  – абсолютная погрешность полученной оценки ( $\Delta C = C - C_{\Sigma}$ ).

**Таблица 2. Результаты испытаний при температуре близкой к 40°C ( $C_{0,b} = 0.015 \text{ мкг/дм}^3$ )**

| $t, ^\circ\text{C}$ | $E, \text{мВ}$ | $C_{\text{доб}}, \text{мкг/дм}^3$ | $C_{\Sigma}, \text{мкг/дм}^3$ | $C_{\text{конт}}, \text{мкг/дм}^3$ | pNa  | $E_{40}, \text{мВ}$ | $E_{40}(\text{pNa}), \text{мВ}$ | $C, \text{мкг/дм}^3$ | $\Delta C, \text{мкг/дм}^3$ |
|---------------------|----------------|-----------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|------|---------------------|---------------------------------|----------------------|-----------------------------|
| 40.0                | -124           | 0                                 | 0.015                         | 0                                  | 9.19 | -124.0              | -160.2                          | 0.057                | 0.043                       |
| 33.8                | -108           | 0.0323                            | 0.0473                        | 5.8                                | 8.69 | -122.1              | -129.3                          | 0.062                | 0.014                       |
| 34.0                | -101           | 0.0635                            | 0.0785                        | 10.4                               | 8.47 | -114.4              | -115.6                          | 0.082                | 0.004                       |
| 39.7                | -99            | 0.127                             | 0.142                         | 10.4                               | 8.21 | -99.65              | -99.61                          | 0.142                | 0                           |
| 33.8                | -71            | 0.329                             | 0.344                         | 60.0                               | 7.83 | -84.05              | -75.74                          | 0.253                | -0.091                      |
| 40.2                | -66            | 0.7                               | 0.715                         | 19.0                               | 7.51 | -65.59              | -56.01                          | 0.501                | -0.214                      |
| 40.8                | -48            | 1.33                              | 1.345                         | 40.0                               | 7.23 | -46.41              | -38.97                          | 1.021                | -0.324                      |
| 40.8                | -23            | 3.0                               | 3.015                         | 79.2                               | 6.88 | -21.47              | -17.20                          | 2.57                 | -0.441                      |
| 40.7                | -1             | 5.57                              | 5.585                         | 162                                | 6.62 | 0.305               | -0.5732                         | 5.77                 | -0.185                      |
| 40.6                | 20             | 10.93                             | 10.945                        | 318                                | 6.32 | 2108                | 17.57                           | 12.47                | 1.52                        |
| 40.0                | 86             | 115.0                             | 115.015                       | 115                                | 5.30 | 86.00               | 81.01                           | 138.4                | 23.38                       |

Примечание.  $E_{40}$  – потенциал электрода, приведенный к температуре 40°C;  $E_{40}(\text{pNa})$  – аппроксимация характеристики электрода при 40°C;  $C = 23 \times 10^{-\text{pNa}_{40}(E)}$  – оценка значения концентрации ионов натрия, полученная путем преобразования измеренного потенциала  $E_{40}$  в значение концентрации, где функция  $\text{pNa}_{40}(E)$  – обратная к функции  $E_{40}(\text{pNa})$ .

стью и в области нормальных (близких к 25°C), и в области повышенных температур. Для повышенной температуры наблюдается нелинейное искажение. Данные зависимости имеют вид:

для 25°C  $E_{25} = 418.5 - 59.12 \text{ pNa}$ ;

для 40°C  $E_{40} = 410.2 - 62.1 \text{ pNa}$ .

Очевидно, что степень отклонения экспериментальных точек от аппроксимирующей прямой и характеризует, в конечном счете, потенциальные измерительные возможности прибора. Разброс измеренных значений  $E$  обусловлен неидеальностью аналоговой части прибора, т.е. собственно электродом, усилителями, аналого-цифровым преоб-

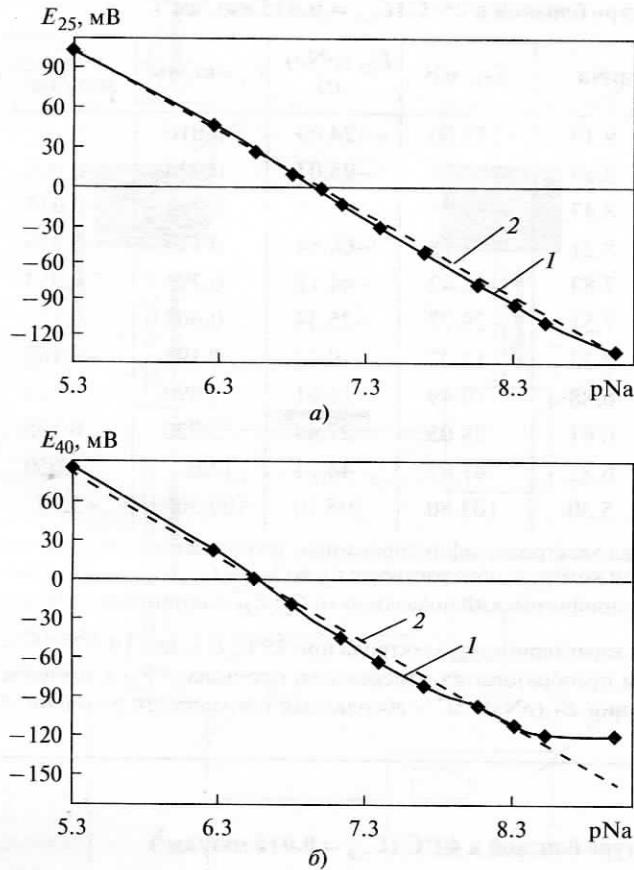


Рис. 3. Измерительная характеристика натриевого электрода для 25 (а) и 40°С (б).

1 – результаты испытаний; 2 – линейная аппроксимация характеристики

разователем, устройствами поддержания постоянства параметров контролируемой среды и т.д. Дальнейшее использование полученной в цифровом виде информации (в данном случае потенциала  $E$  и температуры  $t$ ) позволяет осуществлять необходимые преобразования практически без потери точности.

На рис. 4 отображено значение абсолютной погрешности полученной оценки  $\Delta C$  в зависимости от значения pNa. Погрешность для температуры 25°С укладывается в границы  $|\Delta C_{25}| = 0.03 + 0.12C_{\Sigma}$ . Для температуры 40°С – в границы в 2 раза большего диапазона  $|\Delta C_{40}| = 0.06 + 0.24C_{\Sigma}$ , что не противоречит требованиям ГОСТ 27987-88 [4] на потенциометрические приборы. На графиках показана наиболее интересная область больших значений pNa. Следует отметить, что погрешности оценки для всех контрольных точек укладываются в область значений, задаваемых границей.

Прямые, аппроксимирующие характеристики электрода для указанных температур обобщаются уравнением

$$E = 583.16 - 0.1984T(pNa + 2.78).$$

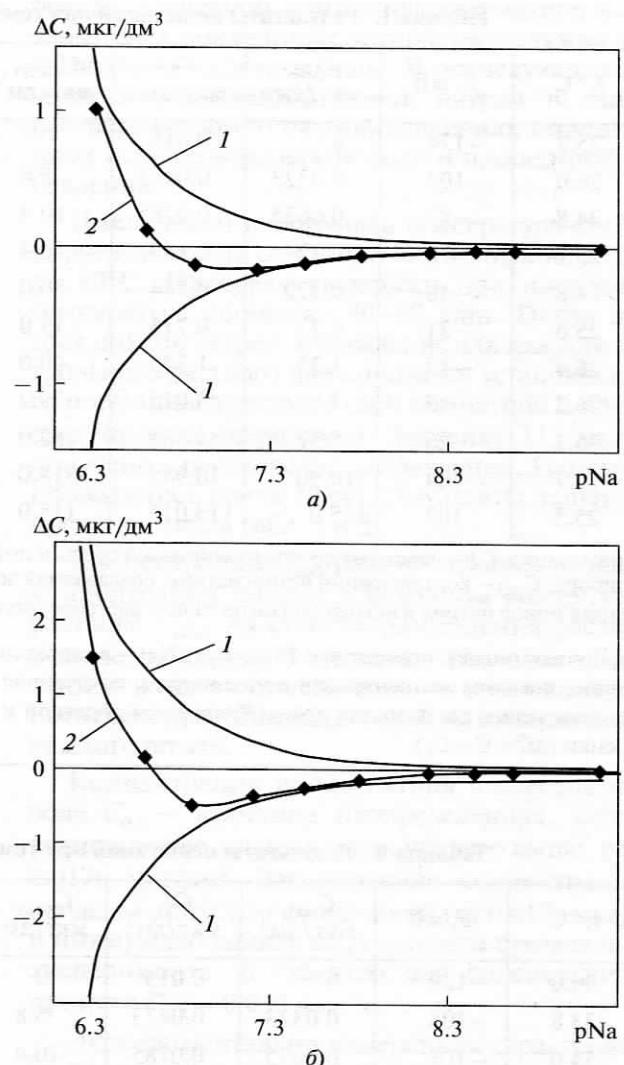


Рис. 4. Абсолютная погрешность оценки концентрации ионов натрия для 25 (а) и 40°С (б).

1 – границы области допустимых значений погрешности; 2 – абсолютная погрешность оценки

Оно описывает поведение исследуемого электрода в данном диапазоне температур. Из полученного уравнения можно получить и формулу приведения потенциала электрода  $E_T$ , измеренного при температуре  $T$ , к потенциалу  $E_{T_n}$  при другой температуре  $T_n$  (температуре приведения):

$$E_{T_n} = E_T + 0.1984(T - T_n)(pNa + 2.78).$$

Значения приведенных потенциалов, представленных в таблицах, рассчитаны по этой формуле.

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

- в области малых концентраций ионов натрия, существенно меньших 1 мкг/дм<sup>3</sup>, поведение натриевого электрода остается регулярным и воспроизводимым; более того, его потенциал в зави-

симости от значений  $p\text{Na}$  изменяется линейно, с крутизной близкой к теоретической;

- для температуры 25°C линейность характеристики сохраняется до значений менее 0.03 мкг/дм<sup>3</sup>, для 40°C в области концентраций менее 0.05 мкг/дм<sup>3</sup> проявляется искажение характеристики, выражющееся в том, что изменение потенциала отстает от изменения значений  $p\text{Na}$ ;

- достижимые погрешности получаемых оценок концентрации ионов натрия в диапазоне измерения от 0.01 мкг/дм<sup>3</sup> укладываются в пределы  $\pm(0.03 + 0.012 C_{\Sigma})$  мкг/дм<sup>3</sup> для температуры 25°C и  $\pm(0.06 + 0.24 C_{\Sigma})$  мкг/дм<sup>3</sup> для 40°C;

- характеристики исследуемого анализатора натрия обладают высокой временной стабильностью; экспериментальные данные, полученные в течение 10 сут, укладываются на линейную зави-

симость с относительно малой и нормируемой погрешностью.

Автор выражает благодарность своим коллегам А.С. Конашову, А.Б. Никифорову, Л.Ю. Орловой за проведение экспериментальных работ и помочь в подготовке рукописи.

### Список литературы

1. Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионоселективные электроды. Л.: Химия, 1980.
2. Морф В. Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт. М.: Мир, 1985.
3. Справочное руководство по применению ионоселективных электродов: пер. с англ. / под ред. О.М. Петрухина. М.: Мир, 1986.
4. ГОСТ 27987-88. Анализаторы жидкости потенциометрические ГСП. Общие технические условия. М.: Изд-во стандартов, 1989.