**Ионометрия. Метод градуировочного графика**

Метод градуировочного графика состоит в измерении потенциала ИСЭ относительно вспомогательного электрода в анализируемом растворе, с последующим нахождением определяемого компонента по градуировочному графику. Процедура анализа включает в себя градуировку ионоселективного электрода и измерение в анализируемой пробе.

Градуировка состоит в измерении потенциала ИСЭ в стандартных растворах с известным содержанием определяемого иона. По результатам измерений строится график. В ионометрии принято выражать концентрацию ионов через величину рХ, которая равна

pX = -lg a.

Поэтому из уравнения Нернста следует, что закономерность изменения потенциала имеет следующий вид:

E = B - S pX,

где E - разность потенциалов между ИСЭ и электродом сравнения;

S - наклон электродной функции;

В - константа.

Эта закономерность называется электродной функцией. В координатах Е от рХ градуировка электродов имеет вид прямой, наклон которой приближается к величине 59 мВ для однозарядных ионов. Для двухзарядных ионов наклон равен 29 мВ. Если полученная из градуировки величина наклона существенно отличается от ожидаемой, то это говорит о неблагополучном ходе измерений.

Анализ состоит в измерении потенциала ИСЭ в пробе и вычисления содержания определяемого компонента по градуировочному графику.

Важной особенностью метода градуировочного графика является необходимость постоянства условий проведения калибровки и измерений. При проведении измерений следует, прежде всего, уделять внимание уравниванию температуры и ионной силы, как стандартных растворах, так и в анализируемых пробах. Несоблюдение этого условия ведет к увеличению погрешности измерений.

На практике калибровка линейна только в определенном диапазоне концентраций. Вне этого диапазона калибровка нелинейна. В некоторых случаях можно использовать нелинейную часть калибровки, но это надо делать с оглядкой, так как не всегда можно контролировать процессы происходящие с ионоселективными электродами в этих диапазонах.

В ионометрическом анализе важное место занимает предварительная оценка погрешности определения анализируемого компонента.

По характеру погрешности все режимы измерений делятся на 2 группы. К первой группе относятся измерения в единицах рХ. Погрешность измерения рХ является абсолютной и рассчитывается следующим образом:

 pX =  E/S

где  E - абсолютное отклонение измеренного значения E от истинного.

Вторую группу составляют режимы измерения концентрации в г/л, г-ион/л и активности анализируемых ионов. Погрешность в этом случае носит характер относительной ( ) и рассчитывается

 = 2.3  E/S 100%

Одно из важных следствий представленных формул состоит в оценке достижения принципиально возможной точности измерений с использованием выбранного иономера. Если точность измерения потенциала составляет около 0.5 мВ, то для однозарядного иона минимальная погрешность составит 0.01 единицы рХ и 2% при измерении концентрации.

Для уменьшения погрешности измерений следует придерживаться правил, оптимизирующих процедуру анализа.

Большое влияние на величину погрешности определения в методе градуировочного графика оказывает стабильность измеряемого потенциала. Так как далеко не все ионоселективные электроды обладают хорошей стабильностью потенциала, то важно знать, в какой момент проведения измерений можно считать величину потенциала установившейся, т.е. годной к дальнейшим расчетам. Несмотря на то, что некоторые исследователи считают потенциал установившимся по прошествии определенного времени от начала измерения, предпочтительнее отбирать для расчетов величины потенциала по достижении определенного уровня его дрейфа. Использование рекомендуемого способа позволяет получать линейные градуировки, более точные результаты при колебании солевого фона в пробах. Верхней границей дрейфа потенциала, при которой еще возможно определением методом градуировочного графика с удовлетворительной точностью, можно рекомендовать величину в 0.5-1 мВ/мин.

При проведении анализа нельзя считать достоверными результаты, полученные в результате измерения за границами градуировки, так как градуировочные функции электродов часто бывают нелинейными, и экстраполяция ведет к большим погрешностям. Если в результате измерений в пробе содержание определяемого компонента находится вне границ градуировки, следует провести градуировку заново таким образом, чтобы предполагаемый результат анализа находился между крайними значениями стандартов.