

Многоточечная градуировка иономера.

При измерении показателя активности ионов в широком диапазоне (если область измерения близка к пределу диапазона измерения электродной системы) возможны значительные погрешности из-за отклонения линейности ионной характеристики. Для уменьшения погрешности при таких измерениях в иономере И-160МИ предусмотрена возможность т. н. «многоточечной» градуировки.

Градуировку прибора проводится по 3 - 5 градуировочным растворам. При проведении многоточечной градуировки прибором производится запоминание значений градуировочных растворов и величин потенциалов электродной системы в этих растворах. В процессе градуировки прибор производит расчет крутизны электродной системы на каждом из отрезков характеристики, ограниченных применяемыми градуировочными растворами с учетом их температуры и координаты изопотенциальной точки E_i (если измерения производятся электродами, которые имеют нормированные значения координат изопотенциальной точки). Значение координаты изопотенциальной точки pX_i при этом принимается такой, которая приводятся в эксплуатационной документации применяемого измерительного электрода.

На рисунке 1 приведен пример измерений прибором при градуировке по четырем растворам А, В, С и D, в случае если измерения производятся электродами, которые имеют нормированные значения координат изопотенциальной точки.

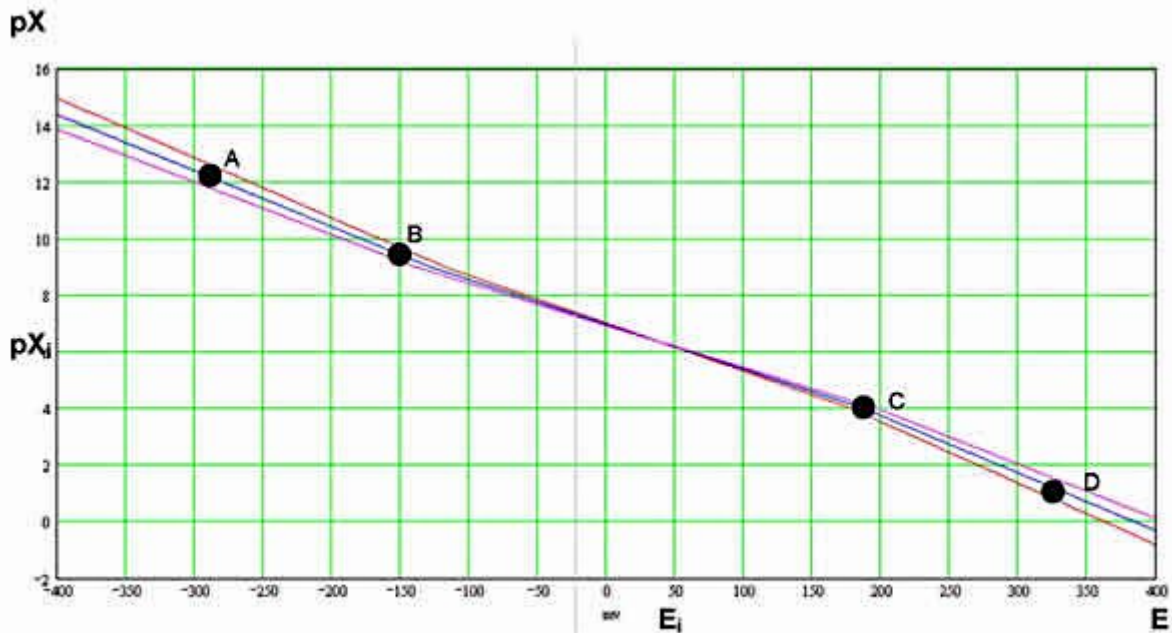


Рисунок 1. Градуировочный график.

Расчет крутизны применяемой электродной системы на диапазоне измерения А - В рассчитывается по формуле 1.

$$St(A-B) = (E(A_t) - E(B_t)) / (pX(A) - pX(B)) \quad (1)$$

Расчет крутизны применяемой электродной системы на диапазоне измерения В - С рассчитывается по формуле 2.

$$St(B-C) = (E(B_t) - E(C_t)) / (pX(B) - pX(C)) \quad (2)$$

Расчет крутизны применяемой электродной системы на диапазоне измерения С - D рассчитывается по формуле 3.

$$St(C-D) = (E(C_t) - E(D_t)) / (pX(C) - pX(D)) \quad (3)$$

Расчет координаты изопотенциальной точки E_i производится следующим образом:

- прибор анализирует применяемые градуировочные растворы и выбирает отрезок градуировочного графика включающий точку pX_i или отрезок наиболее близкий к значению pX_i .

- рассчитывается значение E_i по формуле 4.

$$E_i = S_{t(B-C)} \cdot (pX_i - pX(C)) + E(C_t) \quad (4)$$

$S_{t(B-C)}$ - крутизна на отрезке, включающем точку pX_i или отрезке, наиболее близком к значению pX_i .

$pX(C)$ - значение градуировочного раствора, наиболее близкого к значению pX_i .

Процесс измерения в этом случае также предполагает анализ полученных результатов измерения и последовательное построение градуировочного графика с учетом текущей температуры раствора.

Результаты измерения определяются формуле 5.

$$pX(X_t) = pX_i + (E(X_t) - E_i) / S_{t(B-C)} \quad (5)$$

$S_{t(B-C)}$ - (крутизна на отрезке, включающем точку pX_i или отрезке, наиболее близком к значению pX_i) пересчитывается для температуры анализируемого раствора.

В зависимости от полученного результата могут быть следующие варианты дальнейшего алгоритма работы прибора:

1. Полученный по формуле 5 результат более $pX(C)$, но менее $pX(B)$. В этом случае прибор фиксирует полученный результат и индицирует его на дисплее.

2. Результат измерения более $pX(B)$. В этом случае производится построение отрезка градуировочного графика А - В. Для этого требуется определить координаты точки B_t . Расчет координаты $E(B_t)$ производится исходя из того, что эта же точка входит в состав отрезка В - С.

Потенциал электродной системы в точке В рассчитывается по формуле 6.

$$E(B_t) = E_i + S_{t(B-C)} (pX(B) - pX_i) \quad (6)$$

Здесь $S_{t(B-C)}$ пересчитывается с учетом температуры анализируемого раствора.

Далее прибор фиксирует и индицирует на дисплее значение pX , рассчитанное по формуле 7.

$$pX(X_t) = pX(B) + (E(X_t) - E(B_t)) / S_{t(A-B)} \quad (7)$$

При этом $E(B_t)$ рассчитывается по формуле 6, $S_{t(A-B)}$ пересчитывается с учетом температуры анализируемого раствора.

3. Результат измерения менее $pX(C)$. В этом случае производится построение отрезка градуировочного графика С - D. Для этого определяются координаты точки отрезка C_t . Расчет координаты $E(C_t)$ производится аналогично:

$$E(C_t) = E_i + S_{t(B-C)} (pX(C) - pX_i) \quad (8)$$

В формуле 8 $S_{t(B-C)}$ пересчитывается с учетом температуры анализируемого раствора.

В этом случае прибор фиксирует и индицирует на дисплее значение pX , рассчитанное по формуле 9.

$$pX(X_t) = pX(C) + (E(X_t) - E(C_t)) / S_{t(C-D)} \quad (9)$$

При этом $E(C_t)$ рассчитывается по формуле 8, $S_{t(C-D)}$ пересчитывается с учетом температуры анализируемого раствора.

При использовании для градуировки пяти растворов построение градуировочного графика проводится аналогично.

Т. о. измерение после проведения «многоточечной» градуировки представляет собой последовательное построение градуировочного графика с использованием координат предыдущего отрезка для расчета начальной точки последующего.

При градуировке для измерений электродами с ненормированными координатами изопотенциальной точки значение E_i по формуле (1) не вычисляется. Вместо E_i и pX_i при вычислениях используются значения $E(A_i)$ и $pX(A)$ соответственно. Температура на всех этапах расчета принимается одинаковой и равной температуре градуировочных растворов.

Градуировка в единицах измерения концентрации производится аналогично с пересчетом в значения показателя активности. При измерении результаты снова пересчитываются в единицы измерения концентрации ионов.