

perfectION™ 指令手册

perfectION™

复合氟离子电极
成功的离子测量



METTLER TOLEDO

目录

目录

1. 简介	1
2. 所需设备	3
3. 电极与测量设置	4
电极准备	4
检查电极性能(斜率)	6
样品要求	7
测量提示	8
电极保存与维护	10
逐级稀释	13
4. 分析方法	15
直接校准法	16
少量样品直接校准法	19
低浓度校准法	22
已知增量法	24
5. 电极特性	31
电极响应时间	31
重复性	31
电极寿命	31
温度的影响	32
干扰物	33
检测限	34
络合剂	34
测量原理	35
6. 问题解答	37
问题列表	39
7. 订货信息	41
8. 电极参数	43

简介

所需设备

电极与测量设置

分析方法

电极特性

问题解答

订货信息

电极参数

毒性注意

酸性氰化物溶液产生的HCN气体无论呼吸至肺或经皮肤吸收都会造成很强的毒性。使用推荐的ISA, 能维持pH值大于10。如果溶液必须维持在酸性条件下(见络合剂章节), 试验过程必须在加盖容器中进行。氰离子溶液也具有很强的毒性。必须使用洗耳球进行移液, 切不可使用嘴巴。

1. 简介

此操作手册包括了氟离子选择性电极(ISE)的准备、操作和维护。同时介绍了分析方法、电极特性和测量理论。氟离子电极可快速、简单、精确、经济地测量水溶液中游离氟离子的浓度。

perfectION™ 复合氟离子电极

参比电极和指示电极整合在一支电极中, 复合电极只需较少的溶液体积, 并减少了废弃物的产生。内置的Click & Clear™ 参比液络部避免了隔膜的堵塞并提供快速、稳定的读数。Click & Clear™ 复合氟离子选择性电极提供含BNC接头 (P/N 51344709) 和适用于梅特勒-托利多滴定仪的Lemo接头(P/N 51344809)两款电极。

2. 所需设备

1. 梅特勒-托利多离子计, 例如台式仪表 SevenMulti™或便携式仪表SevenGo pro™。梅特勒-托利多滴定仪, 例如Tx超越系列(T50, T70, T90)或G20紧凑型滴定仪

梅特勒-托利多复合离子选择性电极适用于配有BNC接头的任意品牌离子计。

2. perfectION™ 复合氟离子选择性电极
3. 搅拌器
4. 容量瓶、量筒、烧杯、移液器。测量低浓度氟离子建议使用塑料实验器皿
5. 蒸馏水或去离子水
6. 离子参比液B(P/N 51344751)
7. 氟离子标准液1000 mg/L (P/N 51344773)
8. 氟离子强度调节剂 (ISA): 10 mol/L NaOH
ISA 调节电极操作的pH范围, 为样品和标准液提供了稳定背景离子强度。

3. 电极与测量设置

电极准备

取下敏感部件的保护帽，并妥善保存。向电极中添加离子参比液 B。

填充参比液指导：

1. 把瓶嘴安装在填充液瓶子上，打开瓶嘴使其竖直。
2. 把瓶嘴插入电极上的填充孔中，加入少量的参比液。倾斜电极润湿 O 型圈，再把电极恢复至竖直位置。
3. 一只手握住电极杆，用拇指按下电极帽，可排出几滴填充液。
4. 松开电极帽。如果电极外壳无法恢复原位，检查 O 型圈是否已湿润，并重复第 2 步至第 4 步，直到电极外壳恢复到原位。
5. 向电极填充孔中加入填充液。

注意： 每天使用前加入填充液。填充液的液面应至少比烧杯中样品的液面高出 2.5 cm，确保适当的流速。测量过程中应打开填充孔。

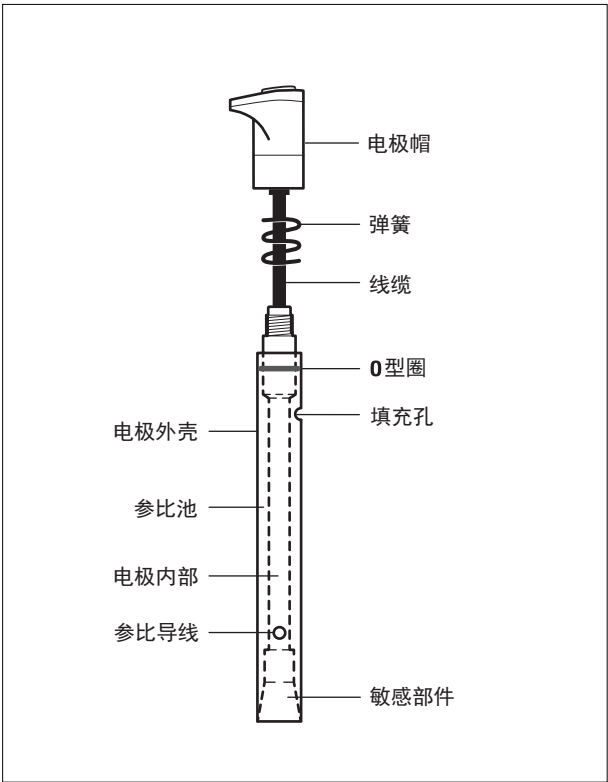


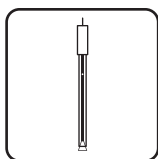
图 1 – perfectION™ 复合氰离子电极

检查电极性能 (斜率)

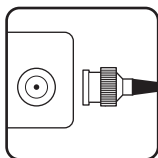
可以通过最常规的方法，判断电极的性能。

按照步骤测量电极的斜率。斜率是指离子浓度每改变10倍相应电位值所改变的数值。斜率数值是判断电极性能的最有效方法。

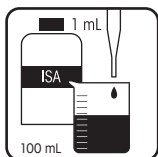
1. 如果电极干燥存放，按照**电极准备**章节描述，处理电极。



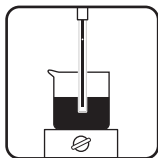
2. 连接电极和仪表。仪表切换至mV模式。



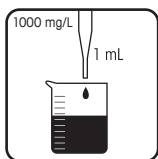
3. 移取100 mL蒸馏水和1 mL ISA至150 mL烧杯中，充分搅拌。



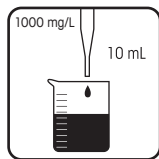
4. 用蒸馏水冲洗电极，用纸巾吸干水分。把电极浸入步骤3所准备的溶液中。



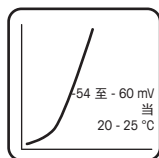
5. 选择 10^{-2} mol/L或1000 mg/L氟离子标准液。移取1 mL标准溶液至烧杯中，充分搅拌。当读数已稳定，记录电位值(mV)。



6. 移取10 mL相同的标准液置于同一个烧杯中，充分搅拌。当读数已稳定，记录电位值。



7. 溶液的温度在20 至25 °C时，两个电位值相差-54 至 -60 mV。如果电位值差不在规定范围内，查阅**问题解答**章节。



样品要求

氰离子电极外壳的材质是环氧树脂，能抵抗无机溶液的腐蚀。电极能间歇应用于含甲醇、苯或丙酮的溶液。

氰离子会缓慢地腐蚀电极敏感部件。只能偶尔测量大于25 mg/L或 10^{-3} mol/L的氰离子溶液。如有必要，稀释样品氰离子浓度小于25 mg/L或 10^{-3} mol/L。随着电极的使用，有时需要用抛光条抛光敏感部件。参见**电极维护**章节。

样品和标准液应该处于同一温度下。测量氰离子时，温度每变化1 °C 将会造成2%的测量误差。溶液的温度必须低于80 °C。

样品和标准液pH值应该大于10，此时氰化物以CN形式存在，而不是HCN形式。使用ISA溶液可以确保样品和标准液处于合适的pH范围。在所有的分析步骤中，样品和标准液在测量之前必须加入ISA。

测量提示

氰离子测量的浓度单位有摩尔每升(mol/L)、毫克每升(mg/L)等浓度单位。

表 1 - 氰离子浓度单位的转换因子

摩尔/升 (mol/L)	mg/L 氰离子 (CN)
1.0	19000
10^{-1}	1900
10^{-2}	190
10^{-3}	19
10^{-4}	1.9

- 以相同的搅拌速度适当搅拌标准液和样品。为了防止磁力搅拌器产生的热量引起样品测量的误差,可放置小片绝缘材料于磁力搅拌器和烧杯之间,如聚苯乙烯泡沫塑料或纸板等。
- 使用新鲜的标准液进行校准。
- 测量间隔用蒸馏水冲洗电极,甩动电极除去水滴,避免样品的交叉污染。不要用力刮擦电极敏感部件。
- 为了更精确的测量,标准液和样品必须处于同一温度下。
- 高浓度样品(大于25 mg/L或 10^{-3} mol/L的氰离子溶液),测量前应稀释样品。
- 每隔两小时校验电极。把电极浸入新鲜且浓度最低的标准液中。如果读数改变了 2%,需要重新校准电极。
- 电极浸入溶液中,检查电极敏感表面是否有附着的气泡。电极反复浸入溶液中并轻轻敲击,可除去气泡。
- 对于高离子强度样品,配制与样品背景成份相似的标准液。

- 测量时应打开填充孔，确保参比液流速稳定。
- 若电极测量过较脏、粘稠样品或电极响应缓慢，需排空电解液，保持液络部打开，用蒸馏水冲洗。排空电极中残留的液体，重新填充新鲜的参比液。按下电极帽待电解液滴出，松开电极帽，再填充足够量的电解液。
- 校准和测量时，从低浓度的标准液或样品开始。

电极保存与维护

电极保存

电极测量间隔和一周内，电极保存在4 mol/L氯化钾溶液中。保存液中不可添加ISA溶液。避免电极中的填充液蒸发，否则会导致结晶的形成。

电极保存超过一周，需排干电极内部溶液，用蒸馏水冲洗参比池。装上敏感部件保护帽，电极干燥保存。

抛光复合氟离子电极的敏感表面

固态电极的敏感表面会慢慢老化，造成漂移、重复性差、低浓度样品响应时间长等现象。使用附带的抛光条抛光敏感表面，可修复电极。同样，敏感表面被腐蚀或受到化学物污染，也可用抛光条抛光。

1. 剪下2.5cm长的抛光条。
2. 握住电极，敏感表面朝上。
3. 用几滴蒸馏水湿润敏感表面。
4. 抛光条粗糙的一面朝下，轻轻压住敏感表面。
5. 旋转电极约30秒。
6. 用蒸馏水冲洗电极，然后把电极浸泡在1 mg/L 或 10^{-5} mol/L的氟离子标准液中10分钟。

冲洗复合氟离子电极

如果电极外壳和内部锥形敏感部件接触区域被样品或沉淀物堵塞，使用参比填充液或蒸馏水冲洗该区域。

1. 一只手握住电极，用拇指按下电极帽，直到参比池内电解液排干。
2. 向电极中加入蒸馏水，按下电极帽，直到参比池中蒸馏水排干。
3. 加入新鲜的参比液至填充孔中。按下电极帽滴出若干填充液，然后再填充失去的填充液。

拆卸和安装复合氟离子电极

注意：除非进行彻底清洁电极，否则无需拆卸电极。

1. 倾斜电极使填充液湿润电极的O型圈。用手握住电极杆，拇指按下电极帽，排干参比池。
2. 逆时针旋开电极帽，电极帽和弹簧沿电缆线滑下。
3. 一只手握住电极外壳，另一只手的拇指和食指捏住内电极体的螺纹处，用力推出内电极。
4. 用干净的无绒软布捏住敏感部件，轻轻旋转将内电极体从电极外壳中退出。请勿接触内电极体上的参比小球，否则会损坏电极的参比部分。用蒸馏水清洗电极外壳的内外面，放置空气中自然干燥。
5. 用数滴填充液湿润O型圈。电极有螺纹的一端插入锥形电极外壳。
6. 将内电极体慢慢地旋转推入电极外壳，直到敏感部件的表面与电极外壳齐平。
7. 装上弹簧并旋紧电极帽，添加填充液即可。

逐级稀释

配制标准液最好的方法是采用逐级稀释。逐级稀释指使用容量瓶稀释初始配制的标准液，得到第二个标准液。再稀释第二个标准液，配制得到第三个标准液。以此类推，直到获得所需要的标准液。

1. 配制100 mg/L氟离子标准液 - 移取10 mL的1000 mg/L标准液至100 mL的容量瓶中。用去离子水稀释至刻度线，并充分混匀。
2. 配制10 mg/L离子标准液 - 移取10 mL的100 mg/L标准液至100 mL的容量瓶中。用去离子水稀释至刻度线，并充分混匀。
3. 配制1 mg/L离子标准液 - 移取10 mL的10mg/L标准液至100 mL的容量瓶中。用去离子水稀释至刻度线，并充分混匀。

使用下列公式配制各种浓度标准液：

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2$$

C_1 = 初始标准液浓度

V_1 = 初始标准液体积

C_2 = 稀释后的标准液浓度

V_2 = 稀释后的标准液体积

例如，使用260 mg/L的氟离子标准液，配制100 mL的100 mg/L氟离子标准液：

C_1 = 260 mg/L 氟离子

V_1 = 未知

C_2 = 100 mg/L 氟离子

V_2 = 100 mg/L

$260 \text{ mg/L} * V_1 = 100 \text{ mg/L} * 100 \text{ mL}$

$V_1 = (100 \text{ mg/L} * 100 \text{ mL}) / 260 \text{ mg/L} = 38.5 \text{ mL}$

4. 分析方法

测量可以运用很多种分析方法。下面分别介绍各种方法。

直接校准法 步骤简单, 适用于测量大多数样品。仅需一台仪表即可测量各种样品。先用一系列的标准液进行校准, 再通过样品与标准液电位的比较得到样品的离子浓度。所有溶液中需要加入ISA, 保证样品和标准液具有相似的离子强度。

低浓度校准法 与直接校准法相似。此方法适用于氟离子浓度小于 1 mg/L 或 $5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的待测样品。为了补偿电极在此浓度范围内非线性响应, 至少需要进行3点校准。按照特殊的标准液配制方法可配制低浓度的标准液。

增量法 由于无需校准, 增量法是一种非常有用的测量方法。下面将介绍各种不同的增量分析方法。增量法可测量含过量(50至100倍)络合剂的样品中特定离子浓度。和直接校准法一样, 增量法可使用任意浓度单位。

- **已知增量法** 用于测量浓度较低的样品, 可用于核对直接校准法的测量结果(无络合剂存在), 或在含有过量络合剂的样品溶液中测量离子的浓度。将电极浸入在样品溶液中, 再加入一系列整数倍的待测离子标准液。从加入前后电位的变化, 可计算得到样品的初始浓度。

直接校准法

典型的直接校准曲线

直接校准法中，校准曲线由仪表程序或半对数坐标纸所生成。以标准液的电位与浓度分别为纵座标与对数横座标作图。在校准曲线的线性区域内，只需两点就能确定一条校准曲线。而在非线性区域内，则需要更多的校准点才能确定。当电极响应呈线性时，可使用直接校准法；对于非线性区域内测量请参阅 低浓度校准法。

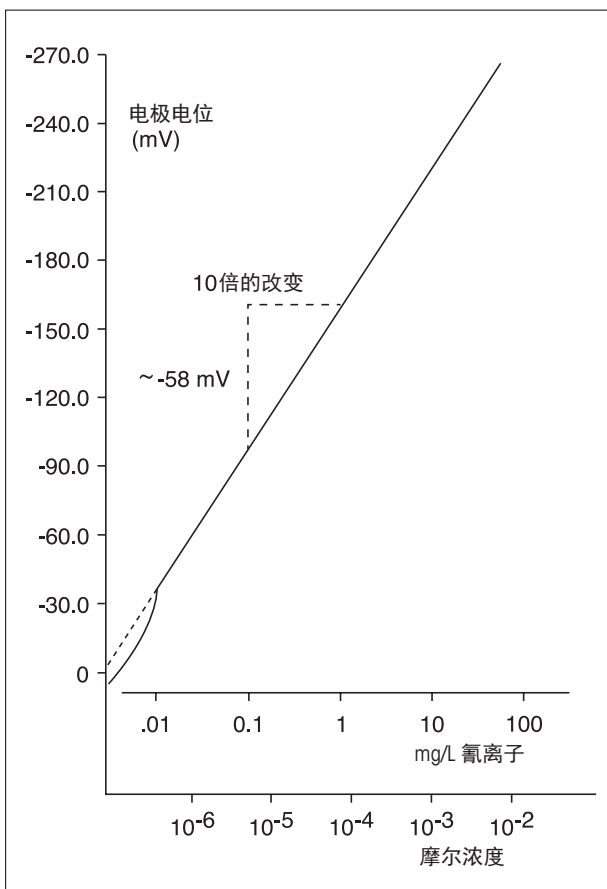


图 2 - 典型的校准曲线

直接校准法

测量中等或较高浓度的样品，建议按照下面的直接校准法操作。样品的浓度必须位于电极线性范围内，氟离子浓度大于0.5 mg/L或 2×10^{-5} mol/L。虽然可以用多点校准，一般两点校准已经足够了。使用离子计时，直接从仪表读取样品浓度。若使用电位mV计，可在半对数绘图纸上绘制校准曲线，或使用电子表格或图表软件的线性回归公式（浓度值需要取对数）获得校准曲线。

校准提示

- 标准液的浓度应该可以涵盖待测样品的浓度范围。
- 每100 mL的标准液或样品中加入1 mL的ISA溶液。
- 离子强度高的溶液，离子强度大于0.1 mol/L，需要配制与样品成份相似的标准液，或使用已知增量法测量。
- 校准时，先校准低浓度的标准液，再逐渐校准高浓度的标准液。

直接校准法设置

1. 按**电极准备**章节，准备电极。
2. 将电极连接至仪表上。
3. 配制至少两个浓度相差10倍的标准液，两个标准液的浓度应该可以涵盖待测样品的浓度范围。根据测量的要求，标准液测量单位可选择任意浓度单位。参阅**逐级稀释**章节，了解如何配制标准液。所有的标准液和样品必须处于同一温度下。关于温度对电极性能影响的更多知识，请参阅**温度的影响**章节。

仪表离子模式直接校准法步骤

注意: 参阅仪表说明书获得更详细的信息

1. 量取100 mL的浓度最低的标准液和1 mL的 ISA至150 mL烧杯中, 溶液充分搅拌。
2. 用蒸馏水冲洗电极, 吸干水分后浸入浓度最低的标准液中。待读数稳定后, 根据仪表说明书描述调节读数为标准液数值。
3. 量取100 mL的第二个浓度较高的标准液和1 mL的 ISA至第二个150 mL烧杯中, 溶液充分搅拌。
4. 用蒸馏水冲洗电极, 吸干水分后浸入浓度较高的标准液中。待读数稳定后, 根据仪表说明书描述调节读数为第二个标准液数值。
5. 记录斜率结果。当标准液温度为20至 25 °C时, 斜率应该在-54至-60 mV之间。
6. 量取100 mL的样品和1 mL的 ISA至150 mL的干净烧杯中, 溶液充分搅拌。
7. 用蒸馏水冲洗电极, 吸干水分后浸入样品溶液中。仪表屏幕上将会显示样品的浓度。

注意: 只要溶液与ISA比例保持100:1, 也可使用其它体积的溶液。

仪表电位模式直接校准法步骤

注意：参阅仪表说明书获得更详细的信息

1. 仪表选择电位mV模式。
2. 量取100 mL的浓度最低的标准液和1 mL的ISA至150 mL烧杯中，溶液充分搅拌。
3. 用蒸馏水冲洗电极，吸干水分后浸入浓度最低的标准液中。待读数稳定后，记录电位值和相应的标准液浓度。
4. 量取100 mL的第二个浓度较高的标准液和1 mL的ISA至第二个150 mL烧杯中，溶液充分搅拌。
5. 用蒸馏水冲洗电极，吸干水分后浸入浓度较高的标准液中。待读数稳定后，记录电位值和相应的标准液浓度。
6. 使用半对数绘图纸，以电位值为纵坐标，标准液浓度为对数横坐标绘制校准曲线。
7. 量取100 mL的样品和1 mL的ISA至150 mL的干净烧杯中，溶液充分搅拌。
8. 用蒸馏水冲洗电极，吸干水分后浸入样品中。待读数稳定后，记录电位值。
9. 使用第6步所得的标准曲线，计算得到样品浓度。

注意：只要溶液与ISA比例保持100:1，也可使用其它体积的溶液。

少量样品直接校准法

perfectION™复合氟离子电极的独特设计,可以满足各种测量的要求。由于Click & Clear™参比系统,使用改进的直接测量法,该电极可以测量体积低至5 mL的样品。由于所需溶液体积减少了,氟离子标准液和ISA溶液的体积也相应的减少了。由于复合氟离子电极不要额外的参比电极,此方法对于野外测量尤为方便。样品的浓度应该大于1 mg/L或 3.84×10^{-5} mol/L。虽然可以用多点校准,一般两点校准已经足够了。只要溶液体积能覆盖电极底部,按照下面的操作步骤,即可测量25 mL或更少的样品。

校准提示

- 标准液的浓度应该可以涵盖待测样品的浓度范围。
- 标准液或样品与ISA的比例保持100:1。
- 离子强度高的溶液,离子强度大于0.1 mol/L,需要配制与样品成份相似的标准液,或使用已知增量法测量。
- 校准时,先校准低浓度的标准液,再逐渐校准高浓度的标准液。
- 使用与样品相同体积的标准液进行校准。

少量样品直接校准法设置

1. 按**电极准备**章节，准备电极
2. 将电极连接至仪表上。
3. 配制至少两个浓度相差10倍的标准液，两个标准液的浓度应该可以涵盖待测样品的浓度范围。根据测量的要求，标准液测量单位可选择任意浓度单位。参阅**逐级稀释**章节，了解如何配制标准液。所有的标准液和样品必须处于同一温度下。关于温度对电极性能影响的更多知识，请参阅**温度的影响**章节。

仪表离子模式少量样品直接校准法步骤

注意：参阅仪表说明书获得更详细的信息。

1. 量取20 mL的浓度最低的标准液和0.2mL的ISA至50 mL烧杯中，溶液充分搅拌。
2. 用蒸馏水冲洗电极，吸干水分后浸入浓度最低的标准液中。待读数稳定后，根据仪表说明书描述调节读数为标准液数值。
3. 量取 20 mL的第二个浓度较高的标准液和0.2 mL的 ISA至第二个50 mL烧杯中，溶液充分搅拌。
4. 用蒸馏水冲洗电极，吸干水分后浸入浓度较高的标准液中。待读数稳定后，根据仪表说明书描述调节读数为第二个标准液数值。
5. 记录斜率结果。当标准液温度为20至25 °C时，斜率应该在-54至-60 mV之间。
6. 量取20 mL的样品和0.2 mL的ISA至50 mL的干净烧杯中，溶液充分搅拌。
7. 用蒸馏水冲洗电极，吸干水分后浸入样品溶液中。仪表屏幕上将会显示样品的浓度。

注意：只要溶液与ISA比例保持100:1，也可使用其它体积的溶

液。

仪表电位模式少量样品直接校准法步骤

注意：参阅仪表说明书获得更详细的信息。

1. 仪表选择电位mV模式。
2. 量取20 mL的浓度最低的标准液和0.2 mL的ISA至50 mL烧杯中，溶液充分搅拌。
3. 用蒸馏水冲洗电极，吸干水分后浸入浓度最低的标准液中。待读数稳定后，记录电位值和相应的标准液浓度。
4. 量取20 mL的第二个浓度较高的标准液和0.2 mL的ISA至第二个50 mL烧杯中，溶液充分搅拌。
5. 用蒸馏水冲洗电极，吸干水分后浸入浓度较高的标准液中。待读数稳定后，记录电位值和相应的标准液浓度。
6. 使用半对数绘图纸，以电位值为纵坐标，标准液浓度为对数横坐标绘制校准曲线。
7. 量取20 mL的样品和0.2 mL的ISA 至50 mL的干净烧杯中，溶液充分搅拌。
8. 用蒸馏水冲洗电极，吸干水分后浸入样品中。待读数稳定后，记录电位值。
9. 使用第6步所得的标准曲线，计算得样品浓度。

注意：只要溶液与ISA比例保持100:1，也可使用其它体积的溶液。

低浓度校准法

此方法适用于氟离子浓度小于 0.5 mg/L ($2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$)的溶液。对于氟离子浓度低,但离子强度高的溶液(大于 10^{-1} mol/L),需要配制与样品成份相似的标准液,再按照此方法测量。如果需要更精确地测量低浓度样品,最好使用perfectION™银/硫离子电极带BNC接头 (P/N 51344700)或带LEMO接头 (P/N 51344800),进行指示剂法测量。

为了精确的测量,需注意以下事项:

- 配制至少3个标准液,标准液的浓度可以涵盖待测样品的浓度。
- 测量低浓度氟离子样品,必须使用塑料试验器皿。
- 电极需要足够的稳定时间。测量低浓度样品,需要更长的响应时间。
- 标准液和样品的搅拌速度应相同。

低浓度校准法设置

1. 按**电极准备**章节,准备电极。
2. 将电极连接至仪表上。选择电位mV模式。
3. 选择标准溶液。使用 10 mg/L 或 10^{-3} 的氟离子标准液。
配制 10 mg/L 的氟离子标准液: 移取 1 mL 的 1000 mg/L 标准液至 100 mL 的容量瓶中。用蒸馏水稀释至刻度线,溶液充分混匀。

低浓度校准和测量步骤

1. 量取100 mL的蒸馏水和1 mL的ISA至150 mL烧杯中。
2. 用蒸馏水冲洗电极，吸干水分，浸入烧杯中，溶液充分搅拌。
3. 参照表2的步骤，加入相应体积的10 mg/L或 10^{-3} mol/L氟离子标准液至烧杯中。每次加入后，记录稳定的电位mV读数。
4. 在半对数绘图纸上，以电位值为纵坐标，浓度值为对数横坐标作图。每天使用新鲜的标准液，绘制新的校准曲线。
5. 量取100 mL的样品和1 mL的低浓度 ISA至150 mL干净烧杯中。用蒸馏水冲洗电极，吸干水分后浸入样品溶液中。
6. 充分搅拌后，记录稳定的电位mV读数。
7. 根据低浓度校准曲线，使用所测量的电位值，即可计算样品浓度。

表 2 – 低浓度测量校准曲线

加入标准液至100 mL蒸馏水与1 mL ISA溶液中。

步骤	移液管体积	加入体积	浓度 (mg/L)
1	1 mL	0.1 mL	0.01
2	1 mL	0.4 mL	0.05
3	1 mL	0.8 mL	0.13
4	2 mL	2.0 mL	0.32

步骤	移液管体积	加入体积	浓度 (mol/L)
1	1 mL	0.1 mL	1.0×10^{-6}
2	1 mL	0.4 mL	5.0×10^{-6}
3	1 mL	1.0 mL	1.5×10^{-5}
4	2 mL	2.0 mL	3.4×10^{-5}

已知增量法

由于无需校准曲线,使用已知增量法测量位于电极线性范围(氟离子浓度大于0.5 mg/L)的样品非常方便。可用于核对直接校准法的测量结果,或在含有过量络合剂的样品中测量某种离子的浓度。需要测量加入标准液前后样品电位的变化。

为了精确的测量,需注意以下事项:

- 加入标准液后,样品浓度应该加倍。
- 应预先知道样品溶液浓度范围(3倍之内)。
- 样品中没有络合剂,或者含过量的络合剂。
- 加入标准液前后,未络合离子与络合离子的比率不变。
- 所有样品和标准液应该处于同一温度下。
- 对于两步或多步增量法,最终加入的标准液浓度应改为样品浓度的10至100倍。
- 测量前每100 mL 样品中加入1 mL ISA溶液。
- 标准液加入的体积不能超过样品体积的10%。否则,需要按100:1的比例加入ISA溶液,预处理标准液。参阅表3。

已知增量法设置

1. 按**电极准备**章节，准备电极。
2. 将电极连接至仪表上。
3. 配制标准液，应使其添加后样品氟离子浓度加倍。
参考表3。
4. 按**检查电极性能（斜率）**章节，确定电极斜率。
5. 用蒸馏水冲洗电极。

表3 - 已知增量法指导

加入体积	标准液浓度
1 mL	样品浓度 100倍
5 mL	样品浓度 20倍
10 mL*	样品浓度 10倍

* 常见使用体积

仪表已知增量法模式测量步骤

注意：参阅仪表说明书获得更详细的信息。

1. 仪表选择已知增量法模式。
2. 量取100 mL的样品和1 mL ISA 至烧杯中。用蒸馏水冲洗电极，把电极浸入样品中，溶液充分搅拌。
3. 待读数稳定，按仪表说明书设置仪表。
4. 移取适量的标准液加入烧杯中。溶液充分搅拌。
5. 待读数稳定后，记录样品浓度。

仪表电位模式已知增量法步骤

1. 仪表选择相对电位模式。如果仪表没有相对电位模式，可选择电位模式。
2. 量取100 mL的样品和1 mL ISA至150 mL烧杯中。溶液充分搅拌。
3. 用蒸馏水冲洗电极，吸干水分后浸入烧杯中。待读数稳定后，记录电位值(mV)。
4. 移取适量的标准液加入烧杯中。溶液充分搅拌。
5. 待读数稳定，记录电位值(mV)。前后两个电位之差为 ΔE 。
6. 按表5查出电位变化 ΔE 所对应的Q值。所加入标准液的浓度乘以Q值即得到样品初始浓度：

$$C_{\text{样品}} = Q * C_{\text{标准液}}$$

$C_{\text{标准液}}$ = 标准液浓度

$C_{\text{样品}}$ = 样品浓度

Q = 从表5中查得的数值

表中的Q值由体积变化10%的情况下计算所得。不同斜率及体积变化下的Q值计算公式如下：

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

Q = 从表5中查得的数值

ΔE = $E_2 - E_1$

S = 电极斜率

p = 标准液体积/样品和ISA体积

r = 样品和ISA体积/样品体积

使用Excel电子表格软件用已知增量法计算样品浓度

使用电子表格计算已知增量法结果更为方便,可以使用任意比例的添加量。常用的工作表见表4。表中所示的数值仅为举例,但实际使用时公式和位置应该完全一致。

表5 - 使用Excel计算已知增量法

A	B	C
1		输入数值
2	样品和ISA体积 (mL)	101
3	加入体积 (mL)	10
4	加入浓度	10
5	样品体积	100
6	初始电位读数(mV)	-45.3
7	终止电位读数(mV)	-63.7
8	电极斜率	-59.2
9		
10		计算值s
11	ΔE	=C7 - C6
12	溶液体积比	=C3/C2
13	反对数	=10 [^] (C11/C8)
14	样品体积比	=C2/C5
15	Q 值	=C12*C14/(((1+C12)*C13)-1)
16	样品浓度, 单位与加入标准液单位一致	=C15*C4

表 5 - 体积改变10%对应的Q值, 斜率(第一行)的单位为mV/10倍浓度。

ΔE	Q 浓度比			
	-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

ΔE	Q 浓度比			
	-57.2	-58.2	-59.2	-60.1
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	0.1066
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
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

ΔE	Q 浓度比			
	-57.2	-58.2	-59.2	-60.1
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
49.5	0.0142	0.0147	0.0153	0.0158
50.0	0.0139	0.0144	0.0150	0.0155
50.5	0.0135	0.0141	0.0146	0.0151
51.0	0.0132	0.0138	0.0143	0.0148
51.5	0.0129	0.0135	0.0140	0.0145
52.0	0.0126	0.0132	0.0137	0.0142
52.5	0.0124	0.0129	0.0134	0.0139
53.0	0.0121	0.0126	0.0131	0.0136
53.5	0.0118	0.0123	0.0128	0.0133
54.0	0.0116	0.0120	0.0125	0.0130
54.5	0.0113	0.0118	0.0123	0.0127
55.0	0.0110	0.0115	0.0120	0.0125
55.5	0.0108	0.0113	0.0118	0.0122
56.0	0.0106	0.0110	0.0115	0.0119
56.5	0.0103	0.0108	0.0113	0.0117
57.0	0.0101	0.0106	0.0110	0.0114
57.5	0.0099	0.0103	0.0108	0.0112
58.0	0.0097	0.0101	0.0105	0.0110
58.5	0.0095	0.0099	0.0103	0.0107
59.0	0.0093	0.0097	0.0101	0.0105
59.5	0.0091	0.0095	0.0099	0.0103
60.0	0.0089	0.0093	0.0097	0.0101

5. 电极特性

电极响应时间

以电极电位与离子浓度在半对数绘图纸上作图，得到的直线斜率约为 -54 至 -60 mV / 10倍浓度变化。

电极的响应时间(达到稳定电位的99%)根据溶液浓度大小而不同。测量高浓度溶液需要数秒，而测量接近电极下限的溶液则需要数分钟。

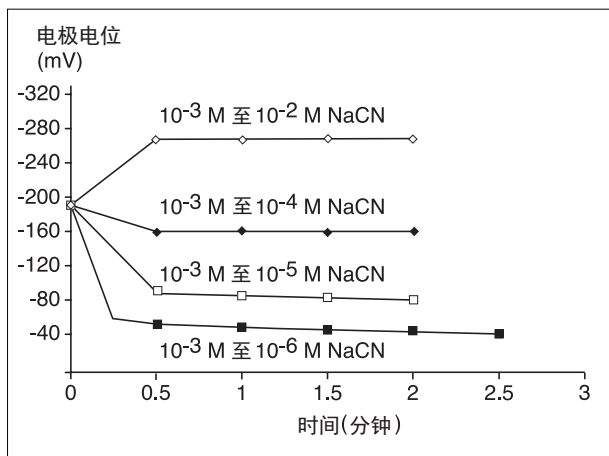


图 3 - 典型的电极响应时间

重复性

重复性受到温度波动、漂移和噪音等因素的影响。在电极的工作范围内，重复性与浓度无关。若每小时校准一次，电极直接测量的重复性为 $\pm 2\%$ 。

电极寿命

氰离子会溶解敏感部件，所以电极浸泡在高浓度的氰离子溶液中会影响电极的寿命。只能间歇地测量浓度高于 10^{-3} mol/L 溶液。

温度的影响

温度的变化会影响电极的电位，所以样品和标准液之间的温差不能超过 $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\pm 2\text{ }^{\circ}\text{F}$)。测量氟离子 10^{-3} mol/L 的样品时，温度每变化 $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 将会造成2%的测量误差。由于参比电极的溶解平衡会随温度缓慢变化，因此参比电极的绝对电位随温度也缓慢变化。正如Nernst方程式中的影响因子“S”，氟离子电极的斜率会随温度的改变而改变。不同温度下电极斜率的理论值见表6。如果温度有变化，仪表和电极均需重新校准。

只要电极与温度达到了平衡，电极就可在0到80 $^{\circ}\text{C}$ 下使用。如样品温度与室温差别较大，标准液应该与样品温度一致。电极仅可短时间测量温度超过80 $^{\circ}\text{C}$ 的样品

表 6 - 理论斜率与温度

温度 ($^{\circ}\text{C}$)	斜率 (mV)
0	-54.2
10	-56.2
20	-58.2
25	-59.2
30	-60.1
40	-62.1
50	-64.1

干扰物

如果电极测量含有表7 所列离子的样品, 会产生不可溶的盐, 造成电极故障。在含有大量的干扰物的溶液中, 电极敏感表面会形成一层盐。另外, 电极不能放置于强还原性的溶液中, 比如显影剂会在电极敏感表面形成金属层。如果电极的敏感表面受到污染, 通过抛光敏感表面恢复电极性能。

表7 提供了常见干扰离子的最大允许浓度, 以干扰离子与样品中氰离子的摩尔浓度比率表示。如果比率超出限值, 会造成电极故障。如果比率小于表中列出的数值, 即不会影响测量, 也不会污染电极膜表面。

表 7 - 氰离子电极干扰物

干扰物	最大比率 (mol/L)
Cl ⁻	10 ⁶
I ⁻	0.1
Br	5 x 10 ³
S ²⁻	不可存在

举例

10⁻⁴ mol/L的氰离子溶液, 所允许的碘离子最高浓度是多少呢?

根据表7, 最大的比率是:

$$[I^-] / [CN^-] = 0.1.$$

$$[I^-] = 0.1 * [CN^-] = 0.1 * 10^{-4} = 10^{-5} \text{ mol/L 为最高的碘离子浓度。}$$

干扰物

尽管电极对氰离子浓度 8×10^{-6} mol/L至 10^{-2} mol/L都产生响应,但氰离子会影响敏感部件。只能间歇地测量浓度高于 10^{-3} mol/L溶液。

电极的最低检测限由敏感部件的微水溶性所决定。测量低浓度样品,电极对样品中的氰离子和由敏感部件溶解的离子都产生响应。理论线性响应曲线与实际响应曲线的区别,是由于电极对敏感部件溶解的离子产生响应而形成的。

低浓度测量时,必须注意不可丢弃氰化物。使用塑料容器。使用封口膜密封烧杯。为了保证最佳的测量结果,测量需要足够的稳定时间。

络合剂

该电极对氰化物有强烈的响应,不仅能检测游离的氰离子,而且对某些金属络合的氰化物也产生响应。响应的强弱与金属氰化络合物的稳定性有关。因此对于锌或镉络合物,如果溶液中氰化物稀释至 10^{-2} 与 10^{-5} mol/L之间,电极对所有的氰化物都产生响应,而与溶液中锌或镉离子的含量无关。溶液中存在强络合剂,如铜、银或金,电极只能测量游离的氰离子。

许多金属离子,如铜和镍离子,会和氰离子形成稳定的络合物。可以用EDTA分解络合物。

1. 对于氰离子浓度小于10 mg/L(约 10^{-3} mol/L)的样品溶液,加入足够的乙酸调节样品pH值为4,再加入0.02 mol/L的EDTA(每100mL样品加入0.76 g Na_4EDTA)。高浓度样品需要先进行稀释,再按此步骤操作。
2. 加热溶液至50 °C左右,维持5分钟加速络合物分解。溶液冷却至室温。
3. 加入ISA调节pH至13。金属离子与EDTA的络合物分解得非常缓慢,氰离子长时间以游离形式存在用以测量。

测量理论

氟离子电极由敏感部件和环氧外壳组成。当敏感部件接触到含氟离子的溶液时，敏感部件将产生电位信号。电极电位的大小由溶液中游离氟离子的多少所决定。该电位与固定的参比电位相比较，再通过数字化pH/mV计或离子计测量而得到。测量电位根据能斯特方程可计算出溶液中氟离子的含量。

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

E = 测量得到的电极电位

E_0 = 参比电位(常数)

A = 溶液中氟离子的活度

S = 电极斜率(约 -57 mV/10倍浓度)

$S = (2.3 RT) / nF$

R 和 F 是常数, T = 是绝对温度 K

n = 离子价数

A是指氟离子的活度或指溶液中游离氟离子的“有效浓度”。氟离子的活度由游离氟离子浓度 C_f 与活度系数 γ 决定。

$$A = \gamma * C_f$$

离子活度系数根据总离子强度不同而各不相同。溶液的离子强度取决于溶液中所有的离子。

离子强度的计算公式:

$$\text{离子强度} = 1/2 \sum (C_i Z_i^2)$$

C_i = i 离子的浓度

Z_i = i 离子的价数

\sum 表示溶液中所有离子类型的总和

如果溶液背景离子强度很高,而且与被测离子浓度成恒定关系,活度系数则恒定。活度直接与浓度成比例。在所有的氟离子标准液和样品溶液中加入离子强度调节剂(ISA),就是为了增强溶液背景离子强度,使不同浓度的氟离子溶液具有固定的活度系数。推荐使用10 mol/L NaOH作为氟离子测量的ISA溶液。只要溶液中不含会对电极测量氟离子产生干扰的物质,其它的溶液也可作为离子强度调节剂使用。

如果样品溶液的离子强度很高(超过0.1 mol/L),则需要配制与样品成份相似的标准液。

另外,必须考虑参比电极的情况。两种成分不同的溶液接触时,会产生液接电位。该电位由两种溶液中的离子相互扩散而产生。由于离子扩散速率各不相同,电荷通过液接的数量也不相同,就导致了两溶液间的电位差。电极测量时,校准溶液中液接电位就必须与样品溶液中的液接电位一致。否则,液接电位的变化会造成电极测量电位的误差。

实验人员最需要控制的变化是液络部填充液的成份。填充液应该具有相等的迁移速率,填充液中阳离子与阴离子扩散至样品溶液中的速率尽可能一致。如果阳离子和阴离子扩散至样品溶液中的速率相同,所产生的液接电位最小。独特配方的perfectION™ 参比填充液满足所有参比电极的使用情况。

6. 问题解答

按照系统的步骤可判断问题。为了方便发现问题，整个测量系统可分为四个方面：仪表、电极、样品/应用和分析方法。

仪表/滴定仪

仪表/滴定仪所造成的问题是最容易解决的。查阅仪表/滴定仪的操作说明书。

电极

1. 使用蒸馏水彻底冲洗电极。
2. 按**检查电极性能(斜率)**步骤，检查电极的性能。
3. 如果上述检查失败，查阅**测量提示**章节。按照**电极维护**章节彻底清洁电极。排空电极并填充新鲜填充液。
4. 重复**检查电极性能(斜率)**步骤，检查电极的性能。
5. 如果电极的稳定性和斜率通过了检查，但仍然存在测量问题，可能是样品溶液中含有干扰物或络合剂，或者是测量方法错误。
6. 更换故障电极之前，再仔细查阅操作说明书确认电极已彻底清洁；电极已正确准备；使用合适的填充液、ISA和标准液；正确测量样品，并查阅**问题列表**章节。

样品/应用

测量结果的准确性很大程度上取决于标准液的质量。当出现问题时，必须使用新鲜的标准液，这样才能更快地解决问题。很多的错误结果都是由污染的标准液、错误的稀释、蒸馏水的质量、浓度计算错误引起。

配制标准液最好的方法是逐级稀释。参考**逐级稀释**章节。如果电极和仪表能正常测量标准液，但无法测量样品溶液。此时需要检查样品中是否含有干扰物、不兼容物或温度影响。参考**样品要求**、**温度影响**、**干扰物**和**pH的影响**等章节。

分析方法

如果问题仍然存在，检查操作步骤。查阅**校准与测量设置**章节，确认遵循了合适的分析方法。确认所测量离子的浓度在电极检测限之内。

检查分析方法是否合适。直接校准法并非总是适用。如果样品中含有大量的络合物，已知增量法是最佳选择。如果测量低浓度样品，按照低浓度测量法步骤操作。

问题列表

- 未添加参比填充液 – 向填充孔添加参比填充液。参考电极准备章节。
- 使用错误的电极填充液 – 参考电极准备章节, 使用正确的电极填充液
- 电极液络部干燥 – 按下电极帽排出几滴填充液。
- 电极堵塞或污染 – 参考电极维护章节, 清洗电极。
- 敏感部件受到污染或损坏 – 参考电极维护章节清洗电极。
- 标准液受到污染或配制错误 – 配制新鲜的标准液。参考测量提示和分析方法章节。
- 未使用或错误使用ISA – 标准液和样品中必须加入ISA。参考所需设备获得更多ISA信息。
- 样品和标准液温度不同 – 所有溶液必须处在同一温度下。
- 敏感部件上有气泡 – 反复浸入电极, 除去气泡。
- 电极未正确连接仪表/滴定仪 – 拔下电极再重新安装电极至仪表/滴定仪。
- 仪表/滴定仪或搅拌器未正确接地 – 正确接地。
- 存在静电 – 使用清洁剂擦拭仪表/滴定仪的塑料部分。
- 仪表/滴定仪故障 – 检查仪表/滴定仪性能。参考仪表/滴定仪操作说明书。

7. 订货信息

名称	订货号.
复合氰离子电极, 带BNC接头 perfectION™ comb CN:	51344709
复合氰离子电极, 带Lemo接头 perfectION™ comb CN-Lemo:	51344809
离子参比液 B:	51344751
氰离子标准溶液 1000 mg/L:	51344773
电极杆适配器:	00022986

8. 电极参数

膜类型

固态膜

浓度范围

8×10^{-6} mol/L 至 10^{-2} mol/L (0.2 mg/L 至 260 mg/L)

pH 范围

0 至 14

(建议样品pH范围10-14)

温度范围

0 至 80 °C

电极电阻

少于 30 MΩ

重复性

± 2%

最少样品体积

50 mL烧杯中, 5 mL样品

电极尺寸

电极体直径: 13 mm

电极帽直径: 16 mm

电缆长度: 1.2 m

* 产品技术规格更改, 恕不另行通知。

www.mt.com

For more information

Mettler-Toledo AG

Analytical

Sonnenbergstrasse 74

CH-8603 Schwerzenbach

Switzerland

Phone ++41 (0)44 806 77 11

Fax ++41 (0)44 806 73 50

Internet: www.mt.com

Subject to technical changes

©01/2010 Mettler-Toledo AG

Printed in Switzerland 1001/2.12

ME-51710845