

perfectION™ 指令手册

perfectION™

复合银/硫离子电极

成功的离子测量



METTLER TOLEDO

目录

目录

1. 简介	1
2. 所需设备	2
3. 电极与测量设置	5
电极准备	5
检查电极性能(斜率)	7
样品要求	8
测量提示	9
电极的保存与维护	11
逐级稀释	14
4. 分析方法	16
银离子分析方法	18
直接校准法	18
低浓度测量法	22
已知增量法	25
低浓度氯离子滴定法	31
低浓度氰离子指示剂滴定法	33
硫离子分析方法	37
直接校准法	37
硫离子滴定法	41
样品减量法	43
5. 电极特性	47
电极响应时间	47
重复性	48
温度的影响	48
干扰物	49
pH 的影响	50
络合剂	50
测量理论	51
6. 问题解答	53
问题列表	55
7. 订货信息	59
8. 电极参数	61

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

1. 简介

此操作手册包括了银/硫离子选择性电极(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。银/硫离子选择性电极可快速、简单、精确、经济地测量水溶液中银离子或硫离子的浓度。硫化银(Ag_2S)极易形成沉淀,所以银离子和硫离子在同一个溶液中不可能同时存在。银/硫离子选择性电极也可用于低浓度氰离子和卤素离子的滴定。

perfectION™ 复合银/硫离子选择性电极

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。

perfectION™ 复合银/硫离子选择性电极提供含BNC接头(P/N 51344700)和适用于梅特勒-托利多滴定仪的Lemo接头(P/N 51344800)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™ 银/硫复合离子选择性电极
3. 搅拌器
4. 容量瓶、量筒、烧杯、移液器。分析低浓度的银离子时需要准备塑料的实验室器具。
5. 蒸馏水或去离子水
6. 银/硫参比填充液:
离子参比液B(P/N 51344751)。离子参比液B随电极附带, 适用于大部分的银离子或硫离子的测量和滴定, 可减少液络部电位波动和对样品的污染。
离子参比液C(P/N 51344752)适用于精确的银离子测量。
离子参比液A(P/N 51344750)适用于精确的硫离子测量。
当样品温度变化时, 离子参比液A和C可尽量减少温度对浓度的影响, 并加快响应速度。
7. 校准标准液和离子强度调节剂(ISA溶液)

银离子标准液和ISA溶液:

银离子标准液 1000 mg/L (P/N 51344770)。

离子强度调节剂 (ISA) 适用于固态膜离子选择性电极 (P/N 51344760), 调节样品和标准液的离子强度。

配制方法:

- 0.1 mol/L 硝酸银(AgNO_3)标准液 – 把试剂级的硝酸银研磨成粉末, 放入 150°C 烘箱, 干燥1小时。称取干燥的硝酸银 16.99 g, 置于1L的容量瓶中。加入蒸馏水溶解固体并稀释至刻度线。标准液装入棕色试剂瓶中避光保存。
- 1000 mg/L银离子标准液 – 把试剂级的硝酸银研磨成粉末, 放入 150°C 烘箱, 干燥1小时。称取干燥的硝酸银 1.57g, 置于1L的容量瓶中。加入蒸馏水溶解固体并稀释至刻度线。标准液装入棕色试剂瓶中避光保存。
- 低浓度氯离子滴定, 2.82×10^{-3} mol/L AgNO_3 等于100 mg/L 离子 – 把试剂级的硝酸银研磨成粉末, 放入 150°C 烘箱, 干燥1小时。称取干燥的硝酸银0.479 g, 置于1L的容量瓶中。加入蒸馏水溶解固体并稀释至刻度线。标准液装入棕色试剂瓶中避光保存。

硫离子抗氧化缓冲剂、滴定剂和校准标准液:

注意: 所使用的水必须脱气, 防止氧化。

硫离子抗氧化缓冲剂;

硫离子标准液 1000 mg/L (P/N 51344781);

0.1 M 高氯酸铅, 用于硫离子标准液滴定使用。

配制方法:

- 硫离子抗氧化缓冲剂-称取17g试剂级抗坏血酸($C_6H_8O_6$), 置于500 mL容量瓶中。加入含EDTA的2mol/L氢氧化钠(NaOH), 充分搅拌溶液直到固体全部溶解。
- 配制饱和硫化钠母液。溶解试剂级 $Na_2S \cdot 9H_2O$ 约100g, 置于100mL脱气蒸馏水中, 充分振荡, 静置过夜。拧紧试剂瓶盖, 放置通风橱保存。
- 每周配制硫离子标准液, 用移液管从母液中移取10mL至1L的容量瓶中。加入500mL的硫离子抗氧化缓冲剂, 使用脱气蒸馏水稀释至刻度线。使用0.1mol/L高氯酸铅和银/硫电极为终点指示电极, 滴定10mL的硫离子标准液, 测定硫离子标准液的准确浓度。

计算公式:

$$C = 3206 (V_1 / V_s)$$

其中

C = 硫离子浓度, mg/L

V_1 = 滴定剂消耗的体积

V_s = 标准液体积 (10 mL)

- 低浓度的硫离子标准液需当天配制, 可使用每周配制的标准液经逐级稀释获得。如配制浓度相差10倍的标准液, 移取10mL的标准液至100mL的容量瓶中, 加入45mL硫离子抗氧化缓冲剂, 使用脱气蒸馏水稀释刻度线。

3. 电极与测量设置

电极准备

移去敏感部件处的运输保护帽，并妥善保存保护帽。填充离子参比液B或其他应用的特殊配方参比液。

- 离子参比液B随电极包装附带，适用于大部分的银离子或硫离子的测量和滴定，可减少液络部电位波动和对样品的污染。
- 离子参比液C适用于精确的银离子测量。当样品温度发生变化时，离子参比液C可尽量减少温度对浓度的影响，并加快响应速度。
- 离子参比液A适用于精确的硫离子测量。当样品温度发生变化时，离子参比液A可尽量减少温度对浓度的影响，并加快响应速度。

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口中，加入少量的参比液。倒转电极润湿O型圈，再把电极恢复至竖直位置。
3. 一只手握住电极杆，用大拇指按下电极帽，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. 向电极填充口加入填充液。

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2.5cm，确保适当的流速。测量过程中应打开填充口。

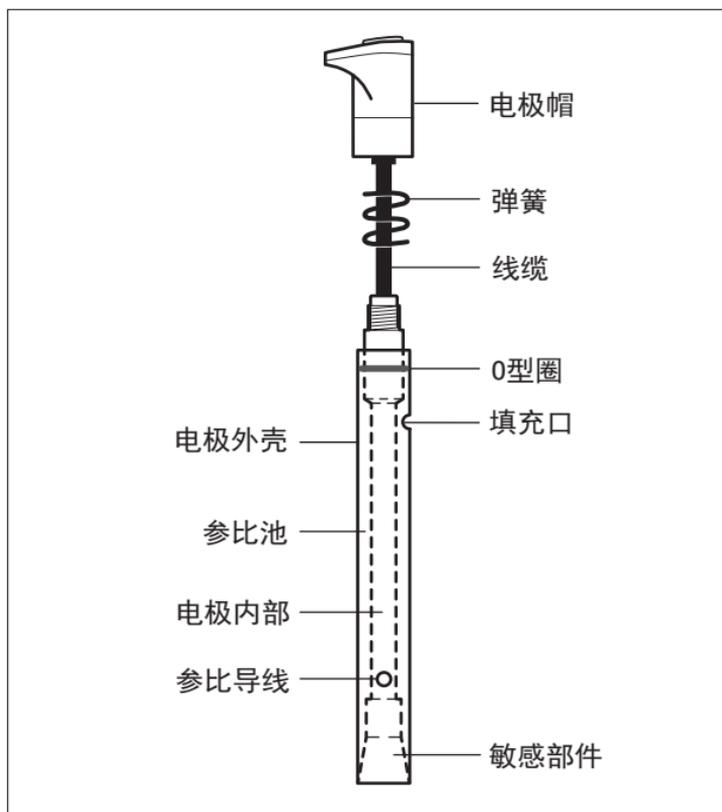


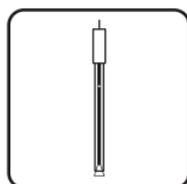
图 1 - perfectION™ 银/硫复合电极

检查电极性能 (斜率)

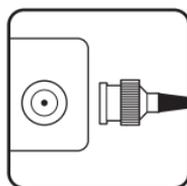
可以通过最常规的方法,判断电极的性能。

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。斜率的值是判断电极性能最有效的方法。

-
1. 如果电极干燥存放,按照 **电极的准备** 章节描述,处理电极。



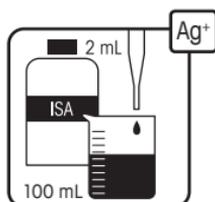
-
2. 连接电极和仪表。
仪表切换至mV 模式。



-
3. 银离子分析 -

加入100 mL 蒸馏水和2 mL 银离子 ISA 至150 mL烧杯中,充分搅拌。

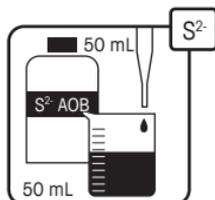
接下的步骤需使用 0.1 mol/L 或 1000 mg/L 银离子标准液。



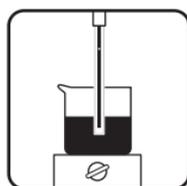
-
3. 硫离子分析 -

加入 50 mL蒸馏水和50 mL的硫离子抗氧化缓冲剂至150mL烧杯中,充分搅拌,

接下的步骤需使用1000 mg/L 硫离子标准液。



-
4. 用蒸馏水冲洗电极,用纸巾沾干水分。把电极浸入步骤3所准备的溶液中。

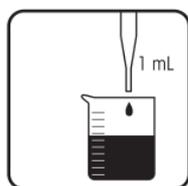


5. 选择合适的标准液。

移取1 mL 标准液置于烧杯中，充分搅拌。

当读数已稳定，

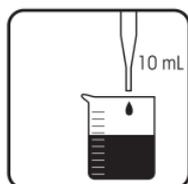
记录电位值。



6. 移取10 mL 相同的标准液

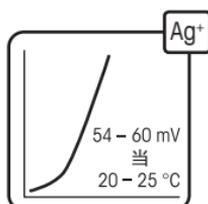
置于烧杯中，充分搅拌。

当读数已稳定，记录电位值。



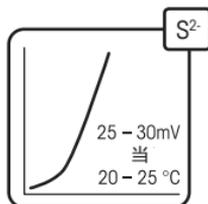
7. 银离子分析

- 当溶液的温度在20 至 25 °C时，两个电位值应相差54至60mV。



硫离子分析

- 当溶液的温度在20至25 °C时，两个电位值差应相差25至30mV。



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

银/硫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或乙醇的溶液。

样品和标准液应该处于同一温度下。溶液的温度必须低于100 °C。

为防止银离子和氢氧根发生化学反应，银离子样品必须使用至8以下。硫离子样品必须使用硫离子抗氧化缓冲剂调节pH值至12以上，可保证HS⁻ 和 H₂S 转化为 S²⁻。

银离子样品中不可有可溶性的汞化物。由于HgS和Hg₂S的不溶性，硫离子样品中不可有可溶性的汞化物。

测量提示

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 – 银离子浓度单位的转换因子

摩尔/升 (mol/L)	毫克/升 银离子 (Ag ⁺)
1.0	107900
10 ⁻¹	10790
10 ⁻²	1079
10 ⁻³	107.9
9.27 x 10 ⁻⁶	1

表 2 – 硫离子浓度单位的转换因子

摩尔/升 (mol/L)	毫克/升 硫离子 (S ²⁻)
1.0	32060
10 ⁻¹	3206
10 ⁻²	320.6
10 ⁻³	32.06
3.12 x 10 ⁻⁵	1

- 以相同的搅拌速度搅拌标准液和样品。
- 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。
- 为了防止磁力搅拌器产生的热量引起样品测量的误差, 可在磁力搅拌器和烧杯之间放置小片绝缘材料于, 如聚苯乙烯泡沫塑料或纸板等。

- 每隔两小时校验电极。把电极浸入新鲜的浓度最小的校准标准液中。如果银离子测量读数超出2%或者硫离子读数超出4%，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，可去除气泡。
- 对离子强度较高的样品，配制与样品背景成份相似的标准液。
- 高浓度的样品(大于1 mol/L的银离子或硫离子)，测量前需要适当稀释。
- 测量时应打开填充口，确保参比液流速稳定。
- 当电极测量过较脏、粘稠样品或电极响应缓慢。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。

电极的保存与维护

电极保存

电极测量间隔和一周内，可保存在含有数滴参比液的蒸馏水中。避免电极中的参比液蒸发，否则会导致结晶的形成。

若电极保存超过一周，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。

抛光银/硫复合电极的敏感表面

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 的银离子标准液中2分钟。

冲洗银/硫复合电极

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口中。按下电极帽滴出若干填充液，然后再填充失去的填充液。

拆卸银/硫复合离子电极

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. 用干净的无麻软布捏住敏感部件，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表面，放置空气中自然干燥。

安装银/硫复合电极

1. 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。
2. 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。
3. 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** 银离子标准液 – 移取10 mL的1000 mg/L 标准液至100mL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** 标准液 – 移取10mL的100mg/L 标准液至100 mL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** 标准液 – 移取10mL的10mg/L标准液至100mL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**100 mg/L**的银离子标准液, 配制**100 mL**的**1 mg/L**银离子标准液:

C_1 = 100 mg/L 银离子

V_1 = 未知

C_2 = 1 mg/L 银离子

V_2 = 100 mL

$$100 \text{ mg/L} * V_1 = 1 \text{ mg/L} * 100 \text{ mL}$$

$$V_1 = (1 \text{ mg/L} * 100 \text{ mL}) / 100 \text{ mg/L} = 1 \text{ mL}$$

配制1mg/L的银离子标准液。移取1mL 的100 mg/L 银离子标准液至100mL的烧杯中, 用去离子水稀释至刻度线, 并充分混匀。

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或者硫离子抗氧化缓冲剂，保证样品和标准液具有相似的离子强度。

增量法 由于无需校准，增量法是一种非常有用的测量法。和直接校准法一样，增量法可使用任何浓度单位。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。

- **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。将电极浸没在样品溶液中，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。
- **已知减量法** 可在快速滴定或待测的离子种类没有稳定的标准液的情况下使用。此方法需要知道标准液与样品间的化学计量比。对于已知减量法，需使用对待测离子有响应的电极，和能与待测离子按化学计量比完全反应的稳定标准液。

- **样品增量法** 通常用于可溶性固体样品、粘稠样品、少量或高浓度的样品，可以减少复杂的背景或温度变化对测量造成的不利影响。该方法不适用于经过稀释或低浓度的样品。即使样品中存在络合剂，仍可测量离子的总浓度。电极浸没在待测离子的标准液中，再向标准液中加入整数倍的样品溶液。从加入前后电位的变化，可计算得到样品的初始浓度。
- **样品减量法** 用于测量无合适离子选择性电极可用的离子浓度。电极浸没在能与样品发生反应的标准液中，且电极能对标准液中某种离子产生响应。该方法用于测量少量的样品、无法配制稳定标准液的样品、粘稠或高浓度的样品。该方法不适用于测量低浓度样品。同样，此方法需要知道标准液和样品间的化学计量比。

滴定法 是一种定量的分析技术，逐渐加入能与样品中待测离子进行反应的滴定剂。由于离子电极不会受到浊度或色度的影响，所以可使用离子电极判断滴定反应的终点。滴定法的精度比直接校准法高**10**倍。

指示剂滴定法 有效用于测量无合适离子选择性电极可用的离子浓度。该方法中，电极能对滴定前加入样品中的特殊滴定剂产生响应。使用银/硫电极测量浓度低至**0.03 mg/L** 氰离子的方法步骤，可参阅低浓度氰离子指示剂滴定法章节。

银离子分析方法

直接校准法

该方法建议测量中等浓度和高浓度的样品。所有样品的浓度必须位于电极线性响应范围内，即样品银离子浓度大于0.5 mg/L (以 AgNO_3 计 4.6×10^{-6} mol/L)。

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. 准备至少两个浓度相差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。更多知识关于温度对电极性能的影响，请参阅**温度的影响**章节。

如样品的离子强度大于等于0.1 mol/L，使用与样品背景成份相似的物质配制标准液。

银离子的样品和标准液必须避光保存。

典型的银离子校准曲线

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。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，则需要更多的校准点才能确定。

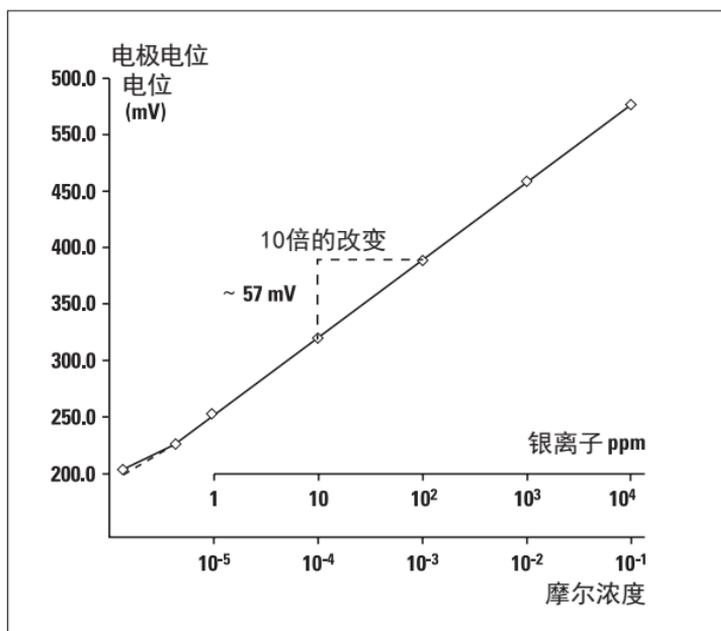


表 2 - 典型的银离子校准曲线

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100mL的浓度最低的标准液和2mL的ISA至150mL的烧杯中，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100mL的第二个浓度较高的标准液和2mL的ISA至第二个150mL的烧杯中，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60mV之间。
6. 量取100mL的样品和2mL的ISA至150mL的烧杯中，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：可减少溶液的体积，只要保证标准液或样品与ISA的比例不变。例如，50mL的标准液或样品需要加入1mL的ISA。

仪表电位模式直接校准法步骤

1. 仪表选择电位mV模式。
2. 量取100mL的浓度最低的标准液和2mL的ISA至150mL的烧杯中，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100mL的第二个浓度较高的标准液和2mL的ISA至第二个150mL的烧杯中，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100mL的样品和2mL的ISA至150mL的烧杯中，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：可减少溶液的体积，只要保证标准液或样品与ISA的比例不变。例如，50mL的标准液或样品需要加入1mL的ISA。

低浓度测量法

此方法适用于测量银离子浓度小于 0.5 mg/L ($4.6 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$)的低浓度样品溶液。对于银离子浓度低,但离子强度高的溶液,需要配制与样品成份相似的标准液,再按照此方法测量。为了精确的测量,需注意以下事项:

- 配制至少3点标准液,并且涵盖了待测样品的浓度范围。
- 向标准液和样品中添加低浓度的ISA溶液。
- 测量低浓度银离子必须使用塑料实验器皿。
- 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。

低浓度测量设置

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. 配制低浓度的ISA。移取20mL ISA溶液至100mL容量瓶中, 加入蒸馏水稀释至刻度线。低浓度离子测量必须使用低浓度的ISA溶液。
4. 可使用10 mg/L或 10^{-4} mol/L银离子标准液。

低浓度校准和测量步骤

1. 量取100 mL蒸馏水和1mL低浓度ISA至150mL烧杯中。
2. 用蒸馏水冲洗电极，放入烧杯中，充分搅拌。
3. 参照表3的步骤，加入相应体积的10 mg/L 或 10^{-4} mol/L 银离子标准液和低浓度ISA混合液。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样品和1mL低浓度ISA至150mL烧杯中。用蒸馏水冲洗电极，吸干水分后浸入样品溶液中。待读数稳定后，记录电位值和相应的标准液浓度。
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 3 – 低浓度测量校准曲线-加入标准液 (含低浓度ISA) 至 100mL蒸馏水与1mL低浓度ISA溶液中。

步骤	移液管 体积	加入 体积	浓度 mg/L	mol/L
1	1 mL	0.1 mL	0.01	1.0×10^{-7}
2	1 mL	0.3 mL	0.04	4.0×10^{-7}
3	1 mL	0.6 mL	0.10	1.0×10^{-6}
4	2 mL	2.0 mL	0.30	3.0×10^{-6}

已知增量法

由于无需校准曲线，使用已知增量法测量线性区域内的样品（银离子大于0.5ppm）就非常方便。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。

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, 应使添加后样品银离子浓度加倍, 参考表4。
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 4 - 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100mL的样品和2mL的ISA至烧杯中，用蒸馏水冲洗电极，把电极浸入样品中，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 样品和2mL ISA至150mL烧杯。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。
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mV值。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值即得样品浓度：

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

其中

$C_{\text{标准液}}$ = 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：

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

其中

Q = 表5中查找

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

表 5 - 总体积改变10%对应的Q值

ΔE	Q 浓度比与斜率关系			
	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
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	0.1086
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

ΔE	Q 浓度系数与斜率关系			
	57.2	58.2	59.2	60.1
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
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
50.0	0.0139	0.0144	0.0150	0.0155
51.0	0.0132	0.0138	0.0143	0.0148
52.0	0.0126	0.0132	0.0137	0.0142
53.0	0.0121	0.0126	0.0131	0.0136
54.0	0.0116	0.0120	0.0125	0.0130
55.0	0.0110	0.0115	0.0120	0.0125
56.0	0.0106	0.0110	0.0115	0.0119
57.0	0.0101	0.0106	0.0110	0.0114
58.0	0.0097	0.0101	0.0105	0.0110
59.0	0.0093	0.0097	0.0101	0.0105
60.0	0.0089	0.0093	0.0097	0.0101

低浓度氯离子滴定法

银/硫电极对卤化物标准液滴定银离子样品或银离子标准液滴定卤化物样品的终点判断高度敏感。低浓度氯离子滴定就是该方法的一种应用。滴定的精度能达到样品中氯离子总浓度的 $\pm 0.1\%$ 。

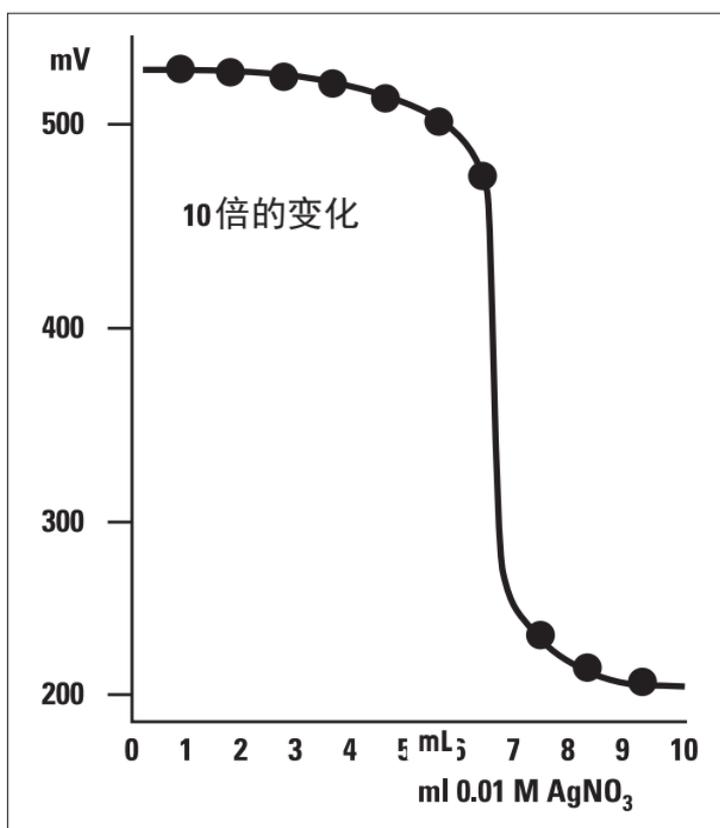


图 3 - 0.01 mol/L AgNO₃ 滴定 25 mL 的 0.001 mol/L 氯离子样品 (稀释前) 的典型曲线

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. 稀释0.1mol/L银离子标准液至样品待测离子浓度的10至20倍, 作为滴定剂。

滴定

1. 取50 mL样品至150 mL烧杯中。把电极浸入样品中, 溶液充分搅拌。
2. 使用Tx 超越系列和G20紧凑型滴定仪中内置的EQP (等当点) 滴定方法模版, 进行等当点滴定。
等当点是指斜率最大的点 (拐点), 见图3。
3. 样品溶液的浓度可以按下面的公式计算得到:

$$R \text{ (mol/L)} = Q * C / m$$

其中

$$Q = VEQ * c * TITER$$

VEQ = 等当点时的体积

c = 银离子滴定剂的名义浓度

TITER = 银离子滴定剂的滴定量

C = $1/z$, $z=1$ (当与银离子滴定剂物质的量相同时)

m = 样品溶液的体积

低浓度氰离子指示剂滴定法

银/硫电极可用于测量下限为0.03 mg/L 的氰离子测量。加入少量的 $KAg(CN)_2$ 作为指示剂。 $Ag(CN)_2^-$ 解离成银离子和氰离子，并用电极测量银离子浓度。离子解离的程度与游离的氰离子浓度有关，因此测量银离子浓度间接测量了氰离子浓度。此方法中，硫离子是干扰物，可通过与钙离子形成沉淀除去。氰离子会与铜、镍、钴或铁发生络合，无法按此方法直接测量。按方法ASTM Method D 2036章节12.2，可使用蒸馏法分解络合物。

设置

1. 按**电极准备**章节，准备电极。将电极连接至仪表上。
2. 配制以下溶液：

乙二胺 - 去除甲醛的无水乙二胺（纯度大于98%）。

硝酸银滴定剂(1 mL = 1 mg CN^-) - 碾碎5g试剂级硝酸银晶体($AgNO_3$)，150 °C 干燥1小时。加入3.265 g干燥的硝酸银至1 L容量瓶中，加入蒸馏水稀释至刻度线并充分混匀。

NaOH 溶液（用于稀释氰离子标准液）- 加入25 g 试剂级的氢氧化钠 (NaOH) 至1 L容量瓶中，加入蒸馏水稀释至刻度线并充分混匀。

氰化银钾 $[KAg(CN)_2]$ - 试剂级或相当等级，可从电镀化学试剂供应商处采购。

指示剂/缓冲液 - 加入 33 g 试剂级磷酸氢二钠 ($Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$) 和80mL蒸馏水至100mL容量瓶中。溶液搅拌30分钟后，加入2.2g 试剂级氢氧化钠 (NaOH)，0.1g氰化银钾 $[KAg(CN)_2]$ 和3.4 mL乙二胺，充分搅拌使固体完全溶解。用蒸馏水稀释至刻度线，并充分搅拌。使用前检查溶液，如出现沉淀，弃去不可使用。

氰化钾 (1000 mg/L储备液, 1mL=大约1mg CN⁻)—溶解大约2g的试剂级氢氧化钠(NaOH)和2.5l g 试剂级的氰化钾(KCN) 于1L的蒸馏水中。

注意: KCN为剧毒物。避免接触或吸入人体。

KCN 储备液的标定

1. 通过硝酸银滴定, 进行KCN储备液的浓度标定。移取20 mL的 KCN 储备液至150 mL 烧杯中。浸没银/硫电极, 并缓慢搅拌。
2. 编辑Tx系列超越型或G20紧凑型滴定仪中的内置的EQP滴定模版, 然后进行等当点 (EQP) 滴定。等当点是指滴定曲线中斜率最大的点。达到此点时的体积称为VEQ。
3. 配制空白溶液, 溶解2g试剂级NaOH于1L的蒸馏水中。使用Tx系列超越型和G20紧凑型滴定仪中的“EQP空白”滴定模版, 滴定20mL的空白溶液。该结果将作为空白值存储在滴定仪设置中。
4. 根据以下公式计算氰离子储备液的浓度:

$$\text{CN}^- (\text{mg/L}) = (\text{A} - \text{B}) * 1000 / \text{C}$$

其中

- A = VEQ (mL) 滴定氰离子时获得
- B = 空白值 (mL) 滴定空白溶液获得
- C = 滴定时氰离子储备液体积mL

5. 因为氰化钾会慢慢分解, 所以氰化钾储备液每周需要标定。
 6. 每天通过稀NaOH溶液稀释储备液, 配制100 mg/L的氰离子标准液。移取一定的体积 (V) 至100mL容量瓶。体积V可通过下面的公式计算而得, 其中D为氰离子储备液的浓度 (mg/L)。
- $$V = 10000 / D$$

7. 然后每天使用稀NaOH溶液逐级稀释, 得10 mg/L和1 mg/L 标准液。如测量低浓度的氰离子, 同样配制0.1mg/L和0.01mg/L的标准液。

样品测量设置

1. 按**电极准备**章节, 准备电极, 将电极连接至仪表上。
2. 使用第7步配制的标准液。标准液应该与样品的温度一致。

仪表离子模式指示剂法步骤

注意: 参阅仪表说明书获得更详细的信息。

1. 分别量取100mL的标准液和样品至两个150mL的烧杯中。分别加入2mL的指示剂/缓冲液至烧杯中, 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. 用蒸馏水冲洗电极, 吸干水分后浸入第二个标准液中。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。
4. 重复第3步从浓度最低至浓度最高的标准液依次校准。斜率应该在58至61mV/pX。
5. 用蒸馏水冲洗电极, 吸干水分后浸入样品中。仪表屏幕上将会显示样品的浓度。

仪表mV模式指示剂法步骤

1. 分别量取100mL的标准液和样品至两个150mL的烧杯中。分别加入2mL的指示剂/缓冲液至烧杯中，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，记录电位值和相应的标准液浓度。
3. 用蒸馏水冲洗电极，吸干水分后浸入第二个标准液中。待读数稳定后，记录电位值和相应的标准液浓度。
4. 重复第3步从浓度最低至浓度最高的标准液依次校准。
5. 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，见图 2。
6. 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 mV 。
7. 使用第5步所得的标准曲线，计算得样品浓度。

硫离子分析方法

直接校准法

该方法建议测量高浓度的硫离子样品。所有样品的浓度必须位于电极线性响应范围内，即样品硫离子浓度大于0.32 mg/L (1×10^{-5} mol/L)。

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. 准备至少两个浓度相差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。

所有的标准液和样品必须处于同一温度下。更多关于温度对电极性能的影响，请参阅**温度的影响**章节。

如样品的离子强度大于等于0.1 mol/L，使用与样品背景成份相似的物质配制标准液。

必须使用脱气水配制硫离子标准液，避免硫离子被氧化。

使用硫离子抗氧化缓冲剂按1: 1比例稀释样品和标准液。比如，25mL的样品需与25mL的硫离子抗氧化剂混合。

使用减量法则无需用硫离子抗氧化剂稀释样品。

注意：如果样品使用硫离子抗氧化缓冲剂进行保存，则测量时无需额外加入硫离子抗氧化缓冲剂。

典型的硫离子校准曲线

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坐标作图。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。而在非线性区域则需要更多的校准点才能确定。

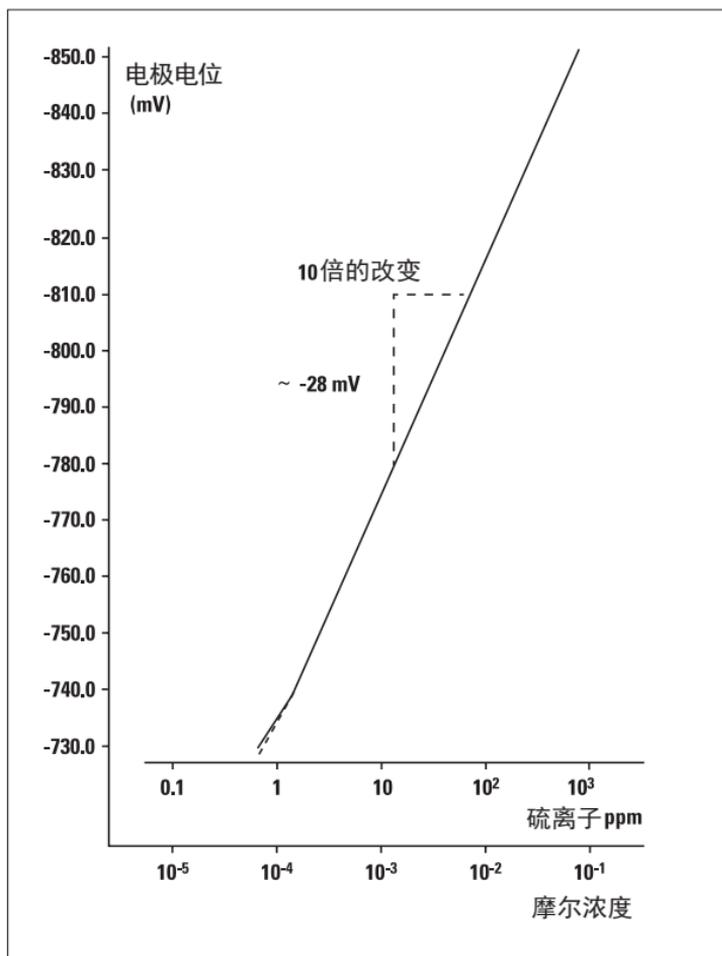


图 4 - 典型的硫离子校准曲线

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25mL的浓度最低的标准液和25 mL的硫离子抗氧化缓冲剂至150mL的烧杯中，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25mL的第二个浓度较高的标准液和25 mL的硫离子抗氧化缓冲剂至第二个150mL的烧杯中，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-25至-30mV之间。
6. 量取25mL的样品和25 mL的硫离子抗氧化缓冲剂至150mL的烧杯中，溶液充分搅拌。

注意：如果样品使用硫离子抗氧化缓冲剂进行保存，则测量时无需额外加入硫离子抗氧化缓冲剂。

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：可减少溶液的体积，只要保证标准液或样品与硫离子抗氧化缓冲剂的比例不变。例如，50mL的标准液或样品需要加入50mL的硫离子抗氧化缓冲剂。

仪表电位模式直接校准法步骤

1. 仪表选择电位mV模式。
2. 量取25mL的浓度最低的标准液和25 mL的硫离子抗氧化缓冲剂至150mL的烧杯中，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25mL的第二个浓度较高的标准液和25 mL的硫离子抗氧化缓冲剂至第二个150mL的烧杯中，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25mL的样品和25 mL的硫离子抗氧化缓冲剂至150mL的烧杯中，溶液充分搅拌。

注意：如果样品使用硫离子抗氧化缓冲剂进行保存，则测量时无需额外加入硫离子抗氧化缓冲剂。

8. 用蒸馏水冲洗电极，吸干水分后浸入样品溶液中。待读数稳定后，记录电位值。
9. 使用第6步所得的标准曲线，计算得出样品浓度。

硫离子滴定法

建议使用滴定方法测量硫离子。为了精确测量，需要使用硫离子含量少于 0.32 mg/L ($1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$)的滴定剂。

使用高氯酸铅标准液滴定硫离子。测量硫离子，即使浓度很低，也会产生明显的滴定终点。滴定的精度能达到样品中硫离子总浓度的 $\pm 0.1\%$ 。

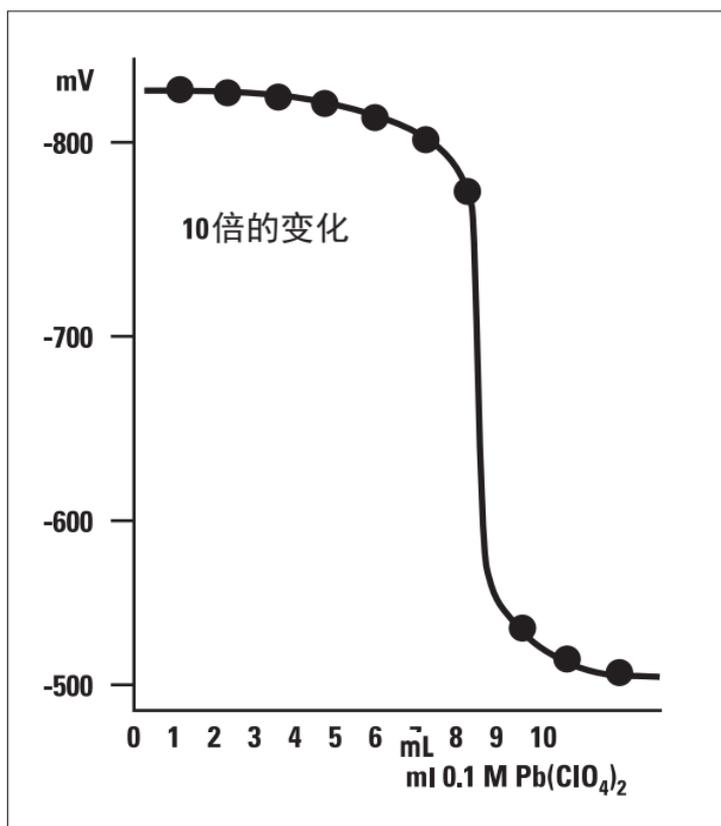


图 5 - 0.1 mol/L $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ 滴定 25 mL 的 0.03 mol/L 硫离子样品 (稀释前) 的典型曲线。

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. 稀释0.1mol/L高氯酸铅溶液至样品待测离子浓度10至20倍, 作为滴定剂

滴定

1. 取50 mL样品 (已用硫离子抗氧化缓冲剂按1: 1稀释)至150 mL烧杯中, 把电极浸入样品中, 溶液充分搅拌。
2. 使用Tx 超越系列和G20紧凑型滴定仪中内置的EQP (等当点) 滴定方法模版, 进行等当点滴定。等当点是指斜率最大的点 (拐点), 见图5。

样品溶液的浓度可以按下面的公式计算得到:

$$R \text{ (mol/L)} = Q * C / m$$

其中

$$Q = V_{EQ} * c * TITER$$

V_{EQ} = 等当点时的体积

c = 铅离子滴定剂的名义浓度

TITER = 铅离子滴定剂的滴定量

$C = 1/z, z=1$ (当与铅离子滴定剂物质的量相同时)

m = 样品溶液的体积

样品减量法

由于使用银离子标准液代替容易氧化的硫离子标准液，减量法推荐用于特殊的硫离子测量。样品中不能含有可与银离子反应的物质（如卤素离子或硫离子抗氧化缓冲剂）。所有的标准液和样品必须处于同一温度下。浓度单位使用摩尔每升 (mol/L)。

设置

注意：此方法不需要加入硫离子抗氧化缓冲剂。

1. 按**电极准备**章节，准备电极。
2. 将电极连接至仪表上。
3. 通过稀释0.1mol/L的硝酸银标准液制备浓度相当于样品硫离子浓度一半的标准液。每100mL标准液中加入2mL离子强度调节剂 ISA (P/N 51344760)。
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。

仪表离子模式样品减量法步骤

注意：参阅仪表说明书获得更详细的信息。

1. 量取100mL银离子标准液至烧杯中。用蒸馏水冲洗电极，吸干水分后浸入标准液中，溶液充分搅拌。
2. 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. 移取10 mL 的硫离子样品至银离子标准液中，溶液充分搅拌。
4. 待读数稳定，仪表屏幕上将会显示样品的浓度。

仪表电位模式样品减量法步骤

1. 仪表选择电位mV模式。
2. 量取100mL银离子标准液至烧杯中。用蒸馏水冲洗电极，吸干水分后浸入标准液中，溶液充分搅拌。
3. 待读数稳定后，记录电位值。
4. 移取10 mL 的硫离子样品至银离子标准液中，溶液充分搅拌。
5. 待读数稳定后，记录电位值。
6. 两次电位值相差得到电位的变化， ΔE 。
7. 按表6查出电位变化 ΔE 所对应的Q值。计算得到样品溶液的硫离子摩尔每升浓度 (mol/L):

$$C_{\text{样品}} = 0.5 Q * C_{\text{标准液}}$$

其中

$C_{\text{标准液}}$ = 银离子标准液浓度 (mol/L)

$C_{\text{样品}}$ = 样品浓度

Q = 从表6中查得的数值

表 6 - 样品减量法Q值

ΔE	Q 浓度比与斜率关系			
	-28.6	-29.1	-29.6	-30.1
5.0	0.503	0.487	0.472	0.458
5.2	0.539	0.523	0.507	0.493
5.4	0.575	0.558	0.542	0.527
5.6	0.610	0.593	0.576	0.561
5.8	0.645	0.628	0.611	0.595
6.0	0.680	0.662	0.645	0.629
6.2	0.715	0.696	0.679	0.662
6.4	0.749	0.730	0.712	0.695
6.6	0.783	0.764	0.745	0.728
6.8	0.817	0.797	0.778	0.761
7.0	0.851	0.830	0.811	0.793
7.2	0.884	0.863	0.843	0.825
7.4	0.917	0.896	0.876	0.857
7.6	0.950	0.928	0.908	0.888
7.8	0.982	0.960	0.939	0.920
8.0	1.014	0.992	0.971	0.951
8.2	1.046	1.024	1.002	0.982
8.4	1.078	1.055	1.033	1.012
8.6	1.109	1.086	1.064	1.043
8.8	1.141	1.117	1.094	1.073
9.0	1.172	1.148	1.124	1.103
9.2	1.202	1.178	1.154	1.133
9.4	1.233	1.208	1.184	1.162
9.6	1.263	1.238	1.214	1.191
9.8	1.293	1.268	1.243	1.221
10.0	1.323	1.297	1.272	1.249
10.2	1.352	1.326	1.301	1.278
10.4	1.381	1.355	1.330	1.306
10.6	1.410	1.384	1.358	1.334
10.8	1.439	1.412	1.386	1.362
11.0	1.468	1.441	1.414	1.390
11.2	1.496	1.469	1.442	1.418
11.4	1.524	1.497	1.470	1.445
11.6	1.552	1.524	1.497	1.472
11.8	1.580	1.552	1.524	1.499
12.0	1.607	1.579	1.551	1.526
12.2	1.634	1.606	1.578	1.552
12.4	1.661	1.633	1.605	1.579
12.6	1.688	1.659	1.631	1.605
12.8	1.715	1.685	1.657	1.631
13.0	1.741	1.712	1.683	1.656
13.2	1.767	1.737	1.709	1.682
13.4	1.793	1.763	1.734	1.707
13.6	1.819	1.789	1.759	1.732
13.8	1.844	1.814	1.784	1.757
14.0	1.870	1.839	1.809	1.782
14.2	1.895	1.864	1.834	1.806
14.4	1.920	1.889	1.859	1.831
14.6	1.944	1.913	1.883	1.855
14.8	1.969	1.938	1.907	1.879
15.0	1.993	1.962	1.931	1.903
15.5	2.053	2.021	1.990	1.961
16.0	2.112	2.080	2.048	2.019
16.5	2.169	2.137	2.105	2.076
17.0	2.226	2.193	2.161	2.131

ΔE	Q 浓度比与斜率关系			
	-28.6	-29.1	-29.6	-30.1
17.5	2.281	2.248	2.215	2.185
18.0	2.335	2.302	2.269	2.239
18.5	2.388	2.355	2.322	2.291
19.0	2.440	2.406	2.373	2.342
19.5	2.491	2.457	2.424	2.393
20.0	2.541	2.507	2.473	2.442
20.5	2.590	2.556	2.522	2.491
21.0	2.638	2.604	2.570	2.538
21.5	2.685	2.651	2.617	2.585
22.0	2.731	2.697	2.663	2.631
22.5	2.777	2.742	2.708	2.676
23.0	2.821	2.786	2.752	2.720
23.5	2.864	2.829	2.795	2.763
24.0	2.907	2.872	2.837	2.805
24.5	2.949	2.914	2.879	2.847
25.0	2.990	2.954	2.920	2.888
25.5	3.030	2.995	2.960	2.928
26.0	3.069	3.034	2.999	2.967
26.5	3.107	3.072	3.038	3.006
27.0	3.145	3.110	3.076	3.044
27.5	3.182	3.147	3.113	3.081
28.0	3.218	3.183	3.149	3.117
28.5	3.254	3.219	3.185	3.153
29.0	3.289	3.254	3.220	3.188
29.5	3.323	3.288	3.254	3.222
30.0	3.356	3.322	3.288	3.256
31.0	3.421	3.387	3.353	3.321
32.0	3.483	3.449	3.416	3.384
33.0	3.543	3.509	3.476	3.445
34.0	3.601	3.567	3.534	3.503
35.0	3.656	3.623	3.590	3.560
36.0	3.709	3.676	3.644	3.614
37.0	3.760	3.728	3.696	3.666
38.0	3.809	3.777	3.745	3.716
39.0	3.856	3.824	3.793	3.764
40.0	3.901	3.870	3.839	3.811
41.0	3.944	3.914	3.884	3.855
42.0	3.986	3.956	3.926	3.898
43.0	4.026	3.996	3.967	3.940
44.0	4.064	4.035	4.007	3.979
45.0	4.101	4.073	4.045	4.018
46.0	4.137	4.109	4.081	4.055
47.0	4.171	4.143	4.116	4.090
48.0	4.203	4.177	4.150	4.124
49.0	4.235	4.209	4.182	4.157
50.0	4.265	4.239	4.213	4.188
51.0	4.294	4.269	4.243	4.219
52.0	4.322	4.297	4.272	4.249
53.0	4.349	4.324	4.300	4.277
54.0	4.374	4.351	4.327	4.304
55.0	4.399	4.376	4.352	4.330
56.0	4.423	4.400	4.377	4.355
57.0	4.446	4.423	4.401	4.380
58.0	4.467	4.446	4.424	4.403
59.0	4.488	4.467	4.446	4.425
60.0	4.509	4.488	4.467	4.447

5. 电极特性

电极响应时间

当银离子浓度高于 10^{-6} mol/L时, 以电极电位与银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60mV/10倍浓度变化, 见图2。

当硫离子浓度高于 10^{-5} mol/L时, 以电极电位对硫离子浓度在半对数绘图纸上作图, 得到的直线斜率约为-25至-30mV/10倍浓度变化, 见图4。

在电极线性范围内, 电极的响应时间(达到稳定电位的99%) 在1分钟以内。超过电极线性范围, 响应时间根据浓度大小而不同。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, 见图6。

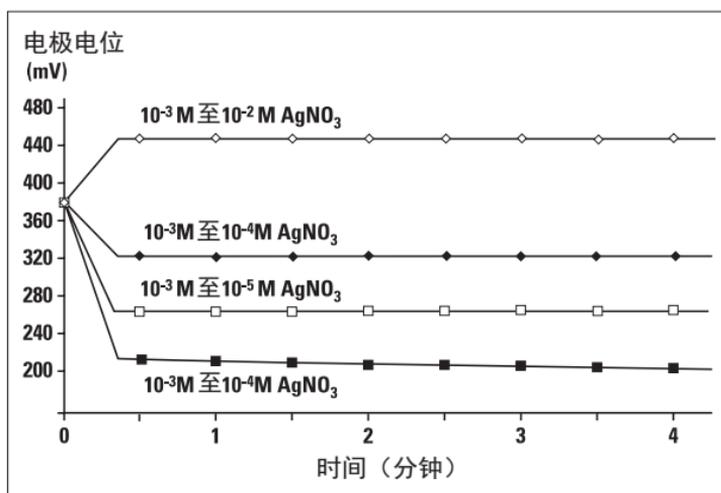


图6 - 典型电极响应时间

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，直接测量法的重复性分别为银离子 $\pm 2\%$ 和硫离子 $\pm 4\%$ 。

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 10^{-3} mol/L 的样品时，温度每变化 $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 将会造成2%（银离子）或4%（硫离子）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”，银/硫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7。如果温度有变化，仪表和电极均需重新校正。

只要电极与温度达到了平衡，电极就可在0到 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下使用。

如样品温度与室温差别较大，必须使用与样品温度一致的标准液校准。电极仅可短时间测量温度超过 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的样品。

硫离子测量使用离子参比液A可减少液络部电位和温度影响，并加快响应速度。离子参比液A的等电位点在 $3 \times 10^{-5}\text{ mol/L S}^{2-}$ 。银离子测量使用离子参比液C可减少液络部电位和温度影响，并加快响应速度。离子参比液C的等电位点在 $2 \times 10^{-3}\text{ mol/L Ag}^{+}$ 。

等电点是指在该浓度时电极的电位不随温度变化而变化。由于等电点为已知, perfectION™复合银/硫电极能连接在有自动温度补偿功能的离子计上。通过输入等电位点, 同时使用温度探头对样品温度进行测量, 当温度发生变化时, 仪表将自动调节校准曲线的斜率, 从而得到更准确的测量结果。

表 7 - 电极理论斜率随温度变化表

温度 (°C)	银离子斜率 (mV)	硫离子斜率 (mV)
0	54.2	- 27.1
10	56.2	- 28.1
20	58.2	- 29.1
25	59.2	- 29.6
30	60.1	- 30.1
40	62.1	- 31.1
50	64.1	- 32.1

干扰物

银离子样品中不能含有汞。由于HgS和Hg₂S完全不溶于水, 硫离子样品中也不能含有汞化物。食品和生物样品中的蛋白质也会干扰银离子的测量。可以通过用1 mol/L HNO₃ 酸化样品至pH 2-3 来消除蛋白质的干扰。H₂O₂会氧化电极的敏感元件。

如果电极长时间置于高浓度的干扰离子中, 将会造成读数不稳定和响应缓慢。一旦发生这种情况, 将电极在 0.2 mol/L 硝酸银溶液中浸泡30分钟可恢复性能。

pH 的影响

在无氨的碱性溶液中，银离子会与氢氧根离子反应生成沉淀物 Ag_2O 。通过用 1 mol/L HNO_3 来调节溶液呈弱酸性 pH 值小于 8 可避免沉淀反应的发生。

氢离子会与硫离子结合形成硫氢根离子(HS^-)和硫化氢(H_2S)。pH 值越低，结合的硫离子越多。在酸性溶液中，硫离子主要存在形式是 H_2S 。在中间 pH 范围 (至 pH 12) 硫离子主要存在形式是硫化氢根离子 HS^- 。只有在极碱性的溶液中，硫离子才会以游离的离子形式存在(S^{2-})。在样品和标准液中添加硫离子抗氧化缓冲剂，用以保持 S^{2-} 的固定浓度。

络合剂

对于银离子和硫离子，总离子浓度(C_t)包括游离的离子浓度(C_f)和络合的离子浓度(C_b):

$$C_t = C_f + C_b$$

电极仅对游离态的离子有响应，所以溶液中存在络合剂会造成银离子或硫离子测量浓度值偏低。银离子测量时，如存在络合剂，推荐使用已知增量法。

银离子会与多种离子形成络合物，如 EDTA 等螯合剂、氨、硫代硫酸盐及氰化物。

硫离子会与氢离子反应生成 (HS^- 和 H_2S)。另外，硫离子还会与硫化物、锡、锑和砷离子生成可溶性的化合物。

测量理论

银/硫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银或硫离子的溶液时，敏感部件将产生电位信号。电极电位的大小由溶液中游离银离子或硫离子的多少所决定。该电位与固定的参比电位相比较，再通过数字化pH/mV计或离子计测量得到。测量电位根据能斯特方程可计算出溶液中银/硫离子的含量。

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

其中

E = 测量得到的电极电位

E_0 = 参比电位 (常数)

A = 溶液中银/硫离子的活度

S = 电极斜率 (约 57 mV 倍浓度的银离子
和27 mV/ 10倍浓度的硫离子)

指银或硫离子的活度或指溶液中游离离子的“有效浓度”。银或硫离子的活度由游离银或硫离子浓度 C_i 和活度系数 γ_i 决定。

$$A = \gamma_i * C_i$$

离子活度系数根据总离子强度不同而各不相同。离子强度的定义是：

$$\text{离子强度} = 1/2 \sum C_i Z_i^2$$

其中

C_i = i 离子的浓度

Z_i = i 离子的价数

符号 Σ 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。在所有的银离子标准液和样品溶液中加入离子强度调节剂(ISA)，就是为了增强并稳定背景离子强度。硫离子标准液和样品溶液中加入硫离子抗氧化缓冲剂，是为了防止硫离子氧化，从硫的氢化物中分解游离的硫离子，并调整背景离子强度。只要溶液中不含会对电极测量银/硫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。

独特配方的perfectION™ 参比填充液满足所有参比电极的使用情况。该填充液具有相等的迁移速率，溶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。

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**电极的性能（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。按照测量提示章节彻底清洁电极。排空电极并填充新鲜填充液。
4. 重复**检查电极的性能（斜率）**步骤，检查电极的性能。
5. 如果电极通过了性能检查，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或硫离子抗氧化缓冲剂和标准液；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**银和硫离子直接校准法**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。需要检查样品中是否含有干扰物、络合物或温度影响。参考**样品的要求、温度的影响、干扰物**等章节。

分析方法

如果问题仍然存在，检查操作步骤。查阅**校准和测量**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。如果样品黏度较高，**样品增量法**能解决这个问题。如果测量低浓度样品，按照**低浓度测量**步骤操作。

问题列表

现象：读数超出范围或量程

电极堵塞或污染 - 参考**电极维护**章节，清洗电极。

电极液络部干燥- 按下电极帽排出几滴填充液。

未添加参比填充液 - 向填充口添加参比填充液。参考**电极准备**章节。

敏感部件上有气泡 - 轻轻敲打电极，除去气泡。

电极未浸入溶液中 - 将电极浸入溶液中。

电极未正确连接 - 拔下电极再重新安装。

仪表/滴定仪故障- 参考仪表/滴定仪操作说明书。

现象：斜率低或无斜率

参比填充液不足-向填充口添加参比填充液。

电极堵塞或污染-参考**电极维护**章节，清洗电极。

电极液络部干燥-按下电极帽排出几滴填充液。

标准液受到污染或配制错误- 配制新鲜的标准液。

未使用ISA或硫离子抗氧化缓冲剂-银离子测量，所有的标准液和样品溶液中必须添加ISA。硫离子测量，除了使用样品减量法，所有的标准液和样品溶液中必须添加硫离子抗氧化缓冲剂。参考**所需设备和样品减量法**章节中ISA和硫离子抗氧化缓冲剂的更多信息。

电极暴露在干扰物中-参考**电极维护**章节，清洗电极

现象：斜率过高

硫离子被氧化-必须使用经脱气的水配制硫离子标准液，防止硫离子被氧化。

**现象：噪声或读数不稳定
(不规律、快速地变化)**

参比填充液不足 – 向填充口添加参比填充液。

电极堵塞或污染 – 参考**电极维护**章节，清洗电极。

电极液络部干燥 – 按下电极帽排出几滴填充液。

未使用ISA或硫离子抗氧化缓冲剂-银离子测量，所有的标准液和样品溶液中必须添加ISA。硫离子测量，除了使用样品减量法，所有的标准液和样品溶液中必须添加硫离子抗氧化缓冲剂。参考**所需设备和样品减量法**章节中ISA和硫离子抗氧化缓冲剂的更多信息。

敏感部件上有气泡 – 轻轻敲打电极，除去气泡。

仪表/滴定仪或搅拌器未正确接地 – 正确接地。

仪表/滴定仪故障 – 参考仪表/滴定仪操作说明书。

现象：校准曲线正确，但读数错误

标准液受到污染或配制错误 – 配制新鲜的标准液。

绘制半对数坐标纸比例错误 – 参考**直接校准法**章节。

使用错误的毫伏信号 – 确认正确记录mV信号值。

使用错误的单位 – 正确转换浓度单位。

银离子测量： $10^{-3} \text{ mol/L} = 107.9 \text{ mg/L}$

硫离子测量： $10^{-3} \text{ mol/L} = 32.06 \text{ mg/L}$

样品中存在络合物 – 使用已知增量法、滴定法或除去络合物。

标准液中添加了ISA或硫离子抗氧化缓冲剂，但样品中未添加 – 按照同样的比例在所有的标准液和样品中添加ISA或硫离子抗氧化缓冲剂。

现象：漂移
(读数单方向慢慢改变)

参比填充液不足 – 向填充口添加参比填充液。

电极堵塞或污染 – 参考**电极维护**章节，清洗电极。

电极液络部干燥 – 按下电极帽排出几滴填充液。

样品和标准液温度不同 – 测量前确保所有溶液处于室温。

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。

硫离子被氧化 – 必须使用经脱气的水配制硫离子标准液，防止硫离子被氧化。除了使用样品减量法，必须使用硫离子抗氧化缓冲剂，按1: 1比例稀释硫离子样品。

可溶性物质总含量超过1 mol/L – 稀释溶液。

仪表或搅拌器未正确接地 – 正确接地。

磁力搅拌器产生热量 – 在磁力搅拌器和烧杯之间放置绝缘材料。

7. 订货信息

名称	订货号
复合银/硫离子电极, 带BNC接头 perfectION™ Ag ⁺ /S ²⁻ :	51344700
复合银/硫离子电极, 带Lemo接头 perfectION™ Ag ⁺ /S ²⁻ Lemo:	51344800
离子参比液 B:	51344751
离子参比液 C (银离子精确测量):	51344752
离子参比液 A (硫离子精确测量):	51344750
银离子标准溶液 1000 mg/L:	51344770
硫离子标准溶液 1000 mg/L:	51344781
固态膜离子电极ISA:	51344760
电极杆适配器:	00022986

8. 电极规格

膜类型

固态膜

浓度范围

银离子: 10^{-7} 至 1 mol/L (0.01 至 108000 mg/L)

硫离子: 10^{-7} 至 1 mol/L (0.003 至 32000 mg/L)

pH 范围

pH 2 至 12

温度范围

0 至 80 °C 可连续使用,
80 至 100 °C 间歇使用。

电极电阻

小于 1 M Ω

重复性

银离子 $\pm 2\%$

硫离子 $\pm 4\%$

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-51710851