

perfectION™ 指示手册

perfectION™

复合氯离子电极
成功的离子测量



METTLER TOLEDO

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	7
电极保存与维护	9
逐级稀释	11
4. 分析方法	12
直接校准法	14
低浓度校准法	17
已知增量法	19
5. 电极特性	25
电极响应时间	25
重复性	26
温度的影响	26
干扰物	27
使用氯离子氧化剂	28
络合剂与沉淀	28
测量理论	29
6. 问题解答	31
问题列表	34
7. 订货信息	37
8. 电极参数	39

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

此操作手册包括了氯离子选择性电极(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。氯离子电极可快速、简单、精确、经济地测量水溶液中游离的氯离子的浓度。

perfectION™ 复合氯离子选择性电极

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™复合氯离子选择性电极提供含BNC接头(P/N 51344706)和适用于梅特勒-托利多滴定仪的Lemo接头(P/N 51344806)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™ 复合氯离子选择性电极
3. 搅拌器
4. 容量瓶、量筒、烧杯、移液器
5. 抛光条, 用于抛光污染或腐蚀的敏感部件
6. 蒸馏水或去离子水
7. 离子参比液 B
(P/N 51344751)
8. 氯离子标准液 1000 mg/L
(P/N 51344772)
9. 固态膜离子选择专用离子强度调节剂(ISA) (P/N 51344760)
调节样品和标准液的离子强度
10. 氯离子氧化剂可除去干扰物, 见**使用氯离子氧化剂**章节

配制方法: 氯离子氧化剂- 加入15g的试剂级溴酸钠 (NaBrO_3)置于1000 mL容量瓶中。再加入950 mL 的1 mol/L 硝酸(HNO_3), 溶液充分混匀, 使固体全部溶解。

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。

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。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2.5cm，确保适当的流速。测量过程中应打开填充孔。

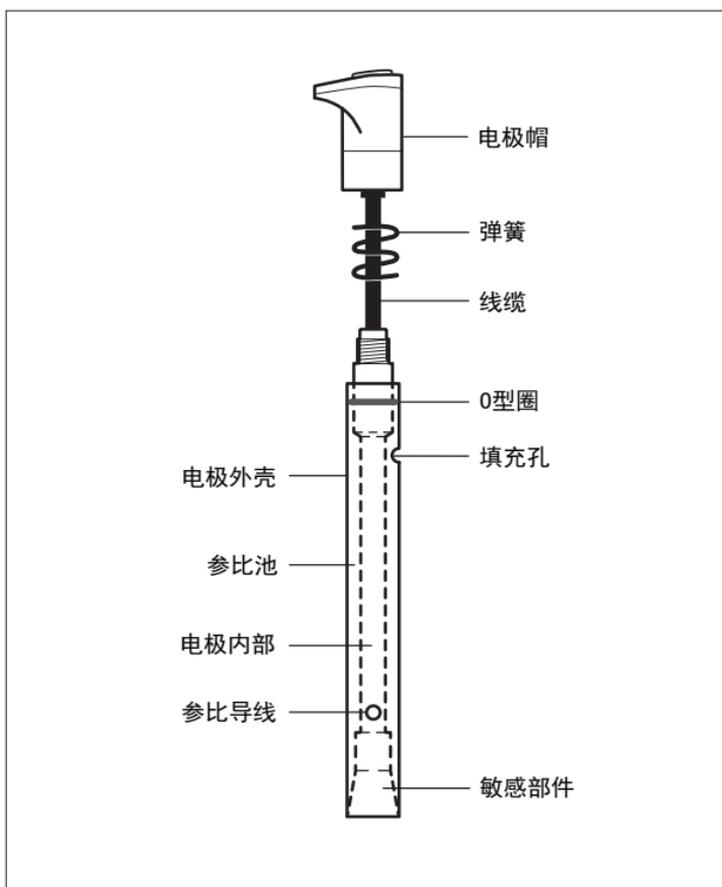


图 1 - perfectION™ 复合氯离子电极

检查电极性能 (斜率)

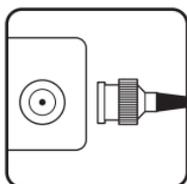
可以通过最常规的方法，判断电极的性能。

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。

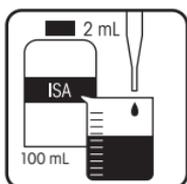
1. 如果电极干燥存放，
按照**电极准备**章节描述，处理电极。



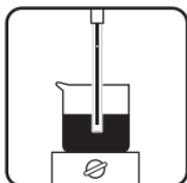
2. 连接电极和仪表。
仪表切换至mV模式。



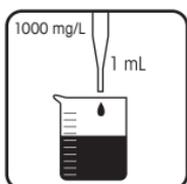
3. 移取100mL蒸馏水至150mL烧杯中，加入
2mL的ISA，溶液充分搅拌。



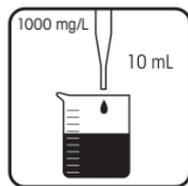
4. 用蒸馏水冲洗电极，
用纸巾吸干水分。
把电极浸入步骤3所准备的溶液中。



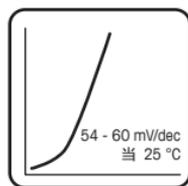
5. 选择 0.1 mol/L 或1000mg/L的氯
离子标准液。移取1mL所选的标
准液置于烧杯中，充分搅拌。
当读数已稳定，记录电位值 (mV)。



6. 移取10 mL 相同的标准液置于同一烧杯中，充分搅拌。当读数已稳定，记录电位值 (mV)。



7. 两次电位值的差定义为电极的斜率。当溶液的温度在20至25 °C时，两个电位值差应该在54至60mV/10倍浓度。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

氯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。

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。

测量提示

氯离子测量的浓度单位有摩尔每升(mol/L)、当量浓度、毫克每升(mg/L)等其他浓度单位（见表1）。

表 1 - 氯离子浓度单位的转换因子

摩尔/升	mg/L Cl ⁻	% NaCl
10 ⁻¹	3550	0.58%
10 ⁻²	355	0.058%
10 ⁻³	35.5	0.0058%
10 ⁻⁴	3.55	0.00058%

- 每100 mL标准液或样品加入2 mL ISA。
- 以相同的搅拌速度搅拌标准液和样品。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。
- 每隔两小时校验电极。把电极浸入第一个用于校准的标准液中。如果读数发生明显变化,需要重新校准电极。
- 使用新鲜的标准液进行校准。
- 测量间隔用去离子水冲洗电极(见**电极准备**)。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。
- 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,可除去气泡。
- 如果电极响应缓慢,可能是由于敏感部件上有沉淀物堆积。用抛光条抛光电极,可恢复电极性能。剪下2.5cm长的抛光条,以旋转的方式抛光电极敏感部件约30秒。使用前,清洗电极并浸泡在标准液中5分钟。
- 对于离子强度较高的样品,配制与样品背景成份相似的标准液。
- 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

避免氯离子复合电极中的填充液蒸发，否则会导致结晶的形成。短时间保存，如电极测量间隔和一周内，可保存在0.01mol/L氯离子标准液中。

长时间保存，如电极保存超过一周或不确定时间保存，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。

拆卸与清洁

如果电极外壳和内部锥形敏感部件接触区域被样品或填充液沉淀堵塞，使用参比填充液冲洗参比池。（一只手握住电极体，用拇指按下电极帽，排空参比池。）重复以上步骤，直到参比池彻底清洗干净。重新加入填充液。

注意：正常情况下无须拆卸电极。如果需要更彻底的清洁电极，则可按照下列指导拆卸电极：

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. 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AgCl参比小球。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

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，按照**电极准备**章节，添加填充液。电极已准备完毕。

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 mL氯离子标准液** - 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 mL离子标准液** - 移取10 mL的100 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。
3. **配制1 mL离子标准液** - 移取10 mL的10 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。

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 mL的氯离子标准液，配制100 mL的1 mg/L氯离子标准液：

$$C_1 = 100 \text{ mg/L 氯离子}$$

$$V_1 = \text{未知}$$

$$C_2 = 1 \text{ mg/L 氯离子}$$

$$V_2 = 100 \text{ mL}$$

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

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

配制1 mg/L 的氯离子标准液：移取1 mL 的100 mg/L氯离子标准液至100 mL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，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。

- **已知减量法** 可用于快速滴定或待测离子种类没有稳定标准液的情况。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。

- **已知增量法** 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。电极浸入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。
- **已知增量法** 用于测量无合适离子选择性电极可用的离子浓度。电极浸入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，测量待测离子浓度。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，但消耗更多的时间。

直接校准法

氯离子复合电极设置

1. 移去电极前端部的保护帽。
2. 按**电极准备**章节，填充合适的填充液。
3. 将电极连接至仪表上。
4. 配制两个浓度相差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（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

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至150 mL烧杯中，再加入2 mL ISA，溶液充分搅拌。
2. 用去离子水冲洗电极，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至第二个150 mL烧杯中，再加入2 mL ISA，溶液充分搅拌。
4. 用去离子水冲洗电极，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. 量取100 mL的样品至150 mL烧杯中，再加入2 mL ISA，溶液充分搅拌。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。

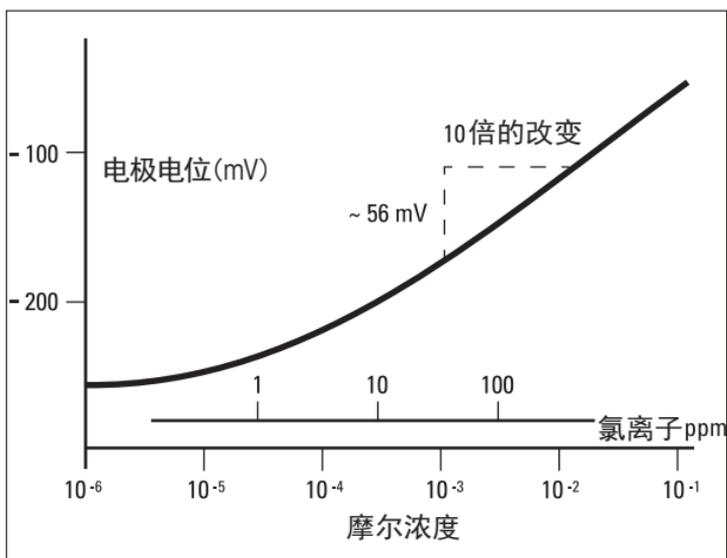


图 2 - 典型的氯离子电极校准曲线

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，只需三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测量法。

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100 mL 的浓度最低的标准液至150 mL烧杯中, 再加入2 mL ISA, 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至第二个150 mL烧杯中, 再加入2 mL ISA, 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的样品至150 mL烧杯中, 再加入2 mL ISA, 溶液充分搅拌。
8. 用去离子水冲洗电极, 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, 计算得样品浓度。

低浓度测量法

此方法适用于低离子强度的溶液，且氯离子的浓度小于 10^{-4} mol/L。对于氯离子浓度低，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：

- 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。
- 对于仅有电位模式的仪表，没有专门的低浓度测量模式，或无法做空白修正，则需要按下面的方法校准：

设置

1. 移去电极前端部的保护帽。
2. 按**电极准备**章节，填充合适的填充液。
3. 将电极连接至仪表上。选择电位mV模式。
4. 选择使用1000mg/L 或 10^{-2} mol/L氯离子标准液。
5. 配制低浓度的ISA溶液（1.0 mol/L NaNO_3 ）：用100 mL的蒸馏水稀释20 mL的ISA。低浓度测量时，使用低浓度ISA溶液。

测量

1. 量取100 mL的蒸馏水至150mL烧杯中。加入 1 mL低浓度ISA。
2. 用去离子水冲洗电极，浸入烧杯中，充分搅拌。
3. 参照表2的步骤，加入相应体积的1000 mg/L 或 10^{-2} mol/L氯离子标准液至烧杯中。每次加入后，记录稳定的电位mV读数。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（见图2）。每天使用新鲜的标准液，绘制新的校准曲线。
4. 量取100 mL的样品至150mL烧杯中。用去离子水冲洗电极，吸干水分后浸入样品溶液中。每100 mL样品中加入1 mL低浓度ISA。
5. 充分搅拌后，记录稳定的电位mV读数。
6. 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

加入1000 mg/L 或 10^{-2} mol/L 标准液至 100 mL蒸馏水和1 mL 低浓度ISA。

步骤	移液管 体积	加入 体积	浓度 mg/L	摩尔浓度
1	1 mL	0.1 mL	1.0	1.0×10^{-5}
2	1 mL	0.1 mL	2.0	2.0×10^{-5}
3	1 mL	0.2 mL	4.0	4.0×10^{-5}
4	1 mL	0.2 mL	6.0	6.0×10^{-5}
5	1 mL	0.4 mL	9.9	9.9×10^{-5}
6	2 mL	2.0 mL	29	2.9×10^{-4}
7	2 mL	2.0 mL	48	4.8×10^{-4}

已知增量法

由于无需校准曲线,使用已知增量法非常方便。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)。
- 通常样品中没有络合剂,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。

设置

1. 移去电极前端部的保护帽。
2. 按**电极准备**章节, 填充合适的填充液。
3. 将电极连接至仪表上。
4. 配制标准液, 应使其添加后样品氯离子浓度加倍。
参考**表 3** (100 mL样品)。
5. 按**检查电极性能(斜率)**章节, 确定电极斜率。
6. 用去离子水冲洗电极。

表 3

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

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 的样品至烧杯中。用去离子水冲洗电极, 把电极浸入样品中。再加入 2 mL ISA, 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

当仪表说明书中没有已知增量法指导时，按下列步骤操作。

1. 仪表选择相对电位模式。
2. 量取 100 mL 的样品至 150 mL 烧杯中，再加入 2 mL ISA，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4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 值即得样品初始浓度：

$$C_{\text{样品}} = QC_{\text{标准液}}$$

其中：

$C_{\text{标准液}}$ = 标准液浓度

$C_{\text{样品}}$ = 样品浓度

Q = 已知增量法表中的数值

表中的Q值由体积变化10%，且电极斜率为58 mV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：

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

其中：

Q = 已知增量法表中的数值

ΔE = $E_2 - E_1$

S = 电极斜率

p = 标准液体积/样品体积

表 4 - 25 °C下, 体积增加10%对应的已知增量法 Q值。
斜率(第一行) 的单位为mV/10倍浓度。

ΔE 单价	Q 浓度比			
	(57.2)	(58.2)	(59.2)	(60.1)
5.0	0.2894	0.2933	0.2972	0.3011
5.2	0.2806	0.2844	0.2883	0.2921
5.4	0.2722	0.2760	0.2798	0.2835
5.6	0.2642	0.2680	0.2717	0.2754
5.8	0.2567	0.2604	0.2640	0.2677
6.0	0.2495	0.2531	0.2567	0.2603
6.2	0.2426	0.2462	0.2498	0.2533
6.4	0.2361	0.2396	0.2431	0.2466
6.6	0.2298	0.2333	0.2368	0.2402
6.8	0.2239	0.2273	0.2307	0.2341
7.0	0.2181	0.2215	0.2249	0.2282
7.2	0.2127	0.2160	0.2193	0.2226
7.4	0.2074	0.2107	0.2140	0.2172
7.6	0.2024	0.2056	0.2088	0.2120
7.8	0.1975	0.2007	0.2039	0.2071
8.0	0.1929	0.1961	0.1992	0.2023
8.2	0.1884	0.1915	0.1946	0.1977
8.4	0.1841	0.1872	0.1902	0.1933
8.6	0.1800	0.1830	0.1860	0.1890
8.8	0.1760	0.1790	0.1820	0.1849
9.0	0.1722	0.1751	0.1780	0.1809
9.2	0.1685	0.1714	0.1742	0.1771
9.4	0.1649	0.1677	0.1706	0.1734
9.6	0.1614	0.1642	0.1671	0.1698
9.8	0.1581	0.1609	0.1636	0.1664
10.0	0.1548	0.1576	0.1603	0.1631
10.2	0.1517	0.1544	0.1571	0.1598
10.4	0.1487	0.1514	0.1540	0.1567
10.6	0.1458	0.1484	0.1510	0.1537
10.8	0.1429	0.1455	0.1481	0.1507
11.0	0.1402	0.1427	0.1453	0.1479
11.2	0.1375	0.1400	0.1426	0.1451
11.4	0.1349	0.1374	0.1399	0.1424
11.6	0.1324	0.1349	0.1373	0.1398
11.8	0.1299	0.1324	0.1348	0.1373

ΔE 单价	Q1 浓度比			
	(57.2)	(58.2)	(59.2)	(60.1)
12.0	0.1276	0.1300	0.1324	0.1348
12.2	0.1253	0.1277	0.1301	0.1324
12.4	0.1230	0.1254	0.1278	0.1301
12.6	0.1208	0.1232	0.1255	0.1278
12.8	0.1187	0.1210	0.1233	0.1256
13.0	0.1167	0.1189	0.1212	0.1235
13.2	0.1146	0.1169	0.1192	0.1214
13.4	0.1127	0.1149	0.1172	0.1194
13.6	0.1108	0.1130	0.1152	0.1174
13.8	0.1089	0.1111	0.1133	0.1155
14.0	0.1071	0.1093	0.1114	0.1136
14.2	0.1053	0.1075	0.1096	0.1118
14.4	0.1036	0.1057	0.1079	0.1100
14.6	0.1019	0.1040	0.1061	0.1082
14.8	0.1003	0.1024	0.1045	0.1065
15.0	0.0987	0.1008	0.1028	0.1048
15.5	0.0949	0.0969	0.0989	0.1009
16.0	0.0913	0.0932	0.0951	0.0971
16.5	0.0878	0.0897	0.0916	0.0935
17.0	0.0846	0.0865	0.0883	0.0901
17.5	0.0815	0.0833	0.0852	0.0870
18.0	0.0786	0.0804	0.0822	0.0839
18.5	0.0759	0.0776	0.0793	0.0810
19.0	0.0733	0.0749	0.0766	0.0783
19.5	0.0708	0.0724	0.0740	0.0757
20.0	0.0684	0.0700	0.0716	0.0732
20.5	0.0661	0.0677	0.0693	0.0708
21.0	0.0640	0.0655	0.0670	0.0686
21.5	0.0619	0.0634	0.0649	0.0664
22.0	0.0599	0.0614	0.0629	0.0643
22.5	0.0580	0.0595	0.0609	0.0624
23.0	0.0562	0.0576	0.0590	0.0605
23.5	0.0545	0.0559	0.0573	0.0586
24.0	0.0528	0.0542	0.0555	0.0569
24.5	0.0512	0.0526	0.0539	0.0552
25.0	0.0497	0.0510	0.0523	0.0536
25.5	0.0482	0.0495	0.0508	0.0521
26.0	0.0468	0.0481	0.0493	0.0506
26.5	0.0455	0.0467	0.0479	0.0491
27.0	0.0442	0.0454	0.0466	0.0478
27.5	0.0429	0.0441	0.0453	0.0464

ΔE	Q1 浓度比			
	单价	(57.2)	(58.2)	(59.2)
28.0	0.0417	0.0428	0.0440	0.0452
28.5	0.0405	0.0417	0.0428	0.0439
29.0	0.0394	0.0405	0.0416	0.0427
29.5	0.0383	0.0394	0.0405	0.0416
30.0	0.0373	0.0383	0.0394	0.0405
31.0	0.0353	0.0363	0.0373	0.0384
32.0	0.0334	0.0344	0.0354	0.0364
33.0	0.0317	0.0326	0.0336	0.0346
34.0	0.0300	0.0310	0.0319	0.0328
35.0	0.0285	0.0294	0.0303	0.0312
36.0	0.0271	0.0280	0.0288	0.0297
37.0	0.0257	0.0266	0.0274	0.0283
38.0	0.0245	0.0253	0.0261	0.0269
39.0	0.0233	0.0241	0.0249	0.0257
40.0	0.0222	0.0229	0.0237	0.0245
41.0	0.0211	0.0218	0.0226	0.0233
42.0	0.0201	0.0208	0.0215	0.0223
43.0	0.0192	0.0199	0.0205	0.0212
44.0	0.0183	0.0189	0.0196	0.0203
45.0	0.0174	0.0181	0.0187	0.0194
46.0	0.0166	0.0172	0.0179	0.0185
47.0	0.0159	0.0165	0.0171	0.0177
48.0	0.0151	0.0157	0.0163	0.0169
49.0	0.0145	0.0150	0.0156	0.0162
50.0	0.0138	0.0144	0.0149	0.0155
51.0	0.0132	0.0137	0.0143	0.0148
52.0	0.0126	0.0131	0.0136	0.0142
53.0	0.0120	0.0125	0.0131	0.0136
54.0	0.0115	0.0120	0.0125	0.0130
55.0	0.0110	0.0115	0.0120	0.0124
56.0	0.0105	0.0110	0.0115	0.0119
57.0	0.0101	0.0105	0.0110	0.0114
58.0	0.0096	0.0101	0.0105	0.0109
59.0	0.0092	0.0096	0.0101	0.0105
60.0	0.0088	0.0092	0.0096	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60mV/10倍浓度变化。见图2。

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。见图3。

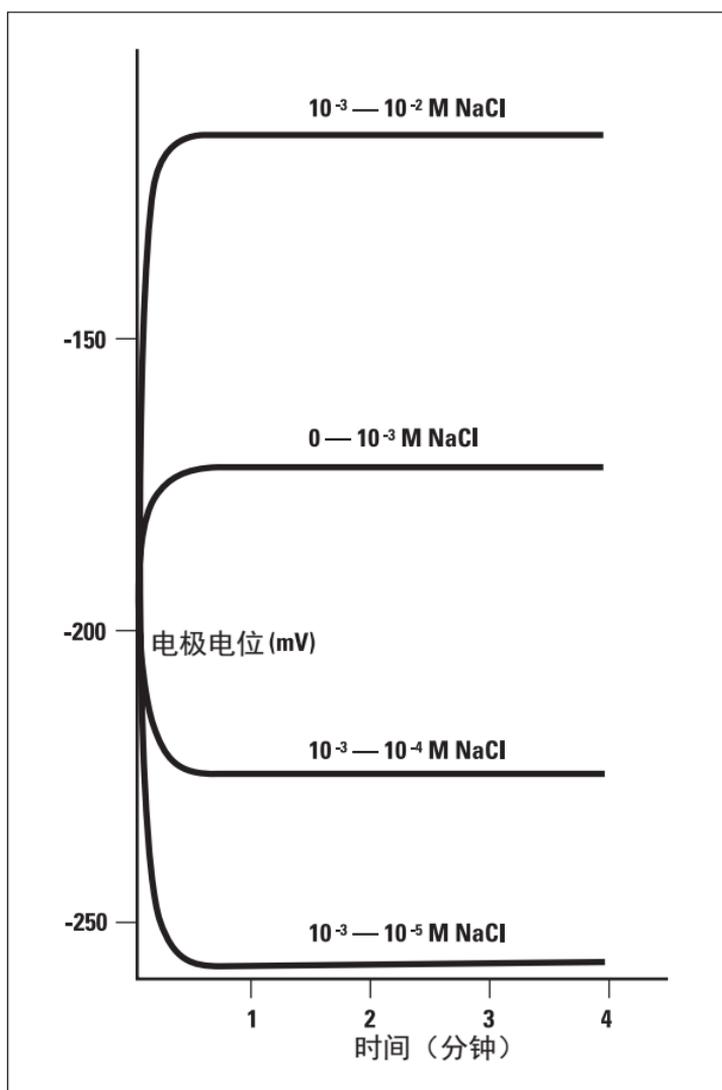


图3 - 针对不同浓度NaCl 溶液，典型的电极响应时间。

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 $\pm 2\%$ 。

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 $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\pm 2\text{ }^{\circ}\text{F}$)。测量氯离子 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”，氯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5。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 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下使用。如样品温度与室温差别较大，建议平衡时间至少 1 个小时。电极仅可短时间测量温度超过 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的样品。

表 5 - 理论斜率与温度

T °C	S	T °C	S
0	54.2	30	60.1
10	56.2	40	62.1
20	58.2	50	64.1
25	59.2		

干扰物

某些高浓度离子形成的不溶性银盐，会堆积在电极膜表面，造成电极故障。另外，强还原性溶液会形成银表面层。有些情况下可以抛光电极恢复性能，或者彻底清洁电极并填充新鲜填充液。并且样品溶液中不能含有汞。

可以在含有氧化剂如 Cu^{2+} , Fe^{3+} , 和 MnO_4^- 的溶液中进行测量。

表 6 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氯离子的摩尔浓度比率表示。

如果比率超出限值，会造成读数误差。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。摩尔浓度与mg/L单位的转换，见表 1。

表 6 - 干扰离子与氯离子允许最大比率。

干扰物	干扰离子与氯离子允许最大比率
(a) OH^-	80
(b) Br	3×10^{-3}
(b) I^-	5×10^{-7}
(c) S^{2-}	10^{-6}
(c) CN^-	2×10^{-7}
(d) NH_3	0.12
(d) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0.01

(a) 可以用 1 mol/L HNO_3 调节样品pH值为4，除去氢氧根干扰离子。

(b) 使用氯离子氧化剂去除干扰物或格氏滴定法，可以测量含有其它卤素溶液中的氯离子。下面会介绍如何使用氯离子氧化剂。

(c) 加入镍离子 (+2) 溶液或使用氯离子氧化剂，可除去硫和氰离子。

(d) 含有络合物，不损伤电极的情况下可超过最大比率，会造成1%的误差。

使用氯离子氧化剂

加入氯离子氧化剂，可以氧化500 mg/L S^{2-} 、100 mg/L Br 或 I、100 mg/L NH_3 ，或者超过Cl⁻100倍的 CN^- ，氯离子氧化剂可以尽量减少干扰物对氯离子测量的影响。不需要格氏滴定法，也可以测量含有卤素溶液中的氯离子。由于该氯离子氧化剂具有很强的氧化性，所以需要在通风橱中进行操作。

氯离子氧化剂

配制方法：

氯离子氧化剂 - 加入15 g的试剂级溴酸钠($NaBrO_3$)置于1000 mL容量瓶中。再加入950 mL的1 mol/L 硝酸(HNO_3)，溶液充分混匀，使固体全部溶解。

步骤：按1:1比例混合样品或标准液与氯离子氧化剂。

例如：每50 mL标准液或样品中加入50 mL的氯离子氧化剂。标准液和样品中都需要混合同等体积的氯离子氧化剂。测量前，溶液静置10分钟。加入过氯离子氧化剂的标准液如果长期放置，溶液中的氯离子也会氧化，所以测量后应该废弃该溶液。每次校准应该现场混合标准液和氯离子氧化剂。加入氯离子氧化剂后，按照**直接校准法**章节操作。

络合剂与沉淀

氯离子会和一些金属离子发生络合反应。由于电极仅对游离的氯离子产生响应，所以任何的络合剂都会造成测量浓度偏低。表7列出了能引起 10^{-4} mol/L 氯离子溶液10%误差的络合金属离子浓度。

溶液中含有过量(50-100倍)的络合剂时，可以使用之前介绍的已知增量法测量。

表 7 - 引起 10^{-4} mol/L 氯离子溶液 10% 误差的络合金属离子浓度

Bi^{3+}	4×10^{-4} mol/L (80 mg/L)
Cd^{2+}	2×10^{-3} mol/L (200 mg/L)
Mn^{2+}	2×10^{-2} mol/L (1100 mg/L)
Pb^{2+}	2×10^{-3} mol/L (400 mg/L)
Sn^{2+}	6×10^{-3} mol/L (700 mg/L)
Tl^{3+}	4×10^{-5} mol/L (8 mg/L)

测量理论

氯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氯离子的溶液时，敏感部件将产生电位信号。电极电位的大小由溶液中游离氯离子的多少所决定。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氯离子的含量：

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

其中：

E = 测量得到的电极电位

E_0 = 参比电位 (常数)

A = 溶液中氯离子的活度

S = 电极斜率 (约 57 mV/10 倍浓度)

A 是指氯离子的活度或指溶液中游离离子的“有效浓度”。氯离子的活度由游离氯离子浓度 C_f 与活度系数 g 决定：

$$A = g C_f$$

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 \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。

在所有的氯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，使不同浓度的氯离子溶液具有固定的活度系数。推荐使用 NaNO_3 作为氯离子测量的 ISA 溶液。只要溶液中不含会对电极测量氯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。

然而，测量一些样品时，没有一种填充液可以完全满足上述的条件。特别困难的样品如强酸性 (pH 0-2) 或强碱性 (pH 12-14) 溶液，样品中的氢离子和氢氧根离子具有快速迁移性，造成即使使用等迁移率无机盐的任何浓度，也无法避免它们对液接电位的影响。对于这些溶液，建议使用与样品pH范围相近的标准液进行校准，或使用已知增量法。

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五个方面：(1) 仪表，(2) 电极，(3) 标准液，(4) 样品，(5) 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。按照仪表/滴定仪的操作说明书步骤，检查仪表操作。

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**测量提示**章节抛光电极膜。
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。参阅**标准液、样品、分析方法**等章节。
6. 更换故障电极之前，或没有额外的电极做测试，请再仔细阅读操作说明书，并确认以下几点：
 - 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。
 - 查阅**问题列表**章节。

标准液

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**。使用容量瓶稀释初始标准液，配制第二个标准液。继续稀释第二个标准液，配制第三个标准液。以此类推，直到获得所需浓度的标准液。

样品

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、络合物或影响电极响应及物理损伤电极的物质。尽量确定样品的成份。参考**样品要求、温度的影响、干扰物**和**pH要求**等章节。

分析方法

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**低浓度校准法**步骤操作。

并且确认所测量离子的浓度在电极检测限之内。

如果问题仍然存在，检查操作步骤。查阅**测量提示**和**分析方法**章节，确认遵循了合适的分析方法。

问题列表

现象	可能原因
读数超出范围或量程	仪表/滴定仪故障
	电极未正确连接
	未添加参比填充液
	敏感部件上有气泡
	电极未浸入溶液中
噪声或读数不稳定（不规律、快速地变化）	静电
	仪表/滴定仪故障
	仪表/滴定仪或搅拌器未正确接地
	敏感部件上有气泡
漂移（读数单方向慢慢改变）	未使用ISA 溶液
	样品和标准液温度不同
	敏感部件受到污染或腐蚀
斜率低或无斜率	使用错误的电极填充液
	标准液受到污染或配制错误
	未使用ISA 溶液
	电极故障
校准曲线正确，但读数错误	敏感部件受到污染或腐蚀
	绘制半对数坐标纸比例错误
	信号错误
	错误的标准液
	使用错误单位
	样品中有络合剂
干扰物	

解决

参考仪表/滴定仪操作说明书
拔下电极再重新安装
向填充孔添加正确的参比填充液。
电极重新浸入溶液中, 除去气泡
电极浸入溶液中
使用清洁剂擦拭仪表/滴定仪的塑料部分。
仪表/滴定仪故障
正确接地
电极重新浸入溶液中, 除去气泡
使用推荐的 ISA溶液
所有溶液必须处在同一温度下
抛光敏感部件(见测量提示)
使用推荐的参比填充液
配制新鲜的标准液
使用推荐的 ISA溶液
参考问题解答
抛光敏感部件(见测量提示)
纵轴绘制电位值。对数横轴上绘制10倍浓度的数值
确认记录的电位值正确
配制新鲜的标准液
使用正确的转换因子: $10^{-3} \text{ mol/L} = 35.5 \text{ mg/L}$
使用已知增量法或滴定法, 或分解络合物
使用氯离子氧化剂(见使用氯离子氧化剂)

7. 订货信息

名称	订货号.
复合氯离子电极, 带 BNC接头 perfectION™ comb Cl:	51344706
复合氯离子电极, 带Lemo接头 perfectION™ comb Cl Lemo:	51344806
离子参比液 B:	51344751
氯离子标准溶液 1000 mg/L:	51344772
固态膜 ISA溶液:	51344760
电极杆适配器:	00022986

8. 电极参数

膜类型

固态膜

浓度范围

1 mol/L 至 5×10^{-5} mol/L
35500 至 1.8 mg/L

pH 范围

2 - 12 pH

温度范围

0...80°C

电极电阻

少于 1 MΩ

重复性

± 2%

最少样品体积

50 mL 烧杯中, 3 mL 样品

电极尺寸

电极长度: 110 mm
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-51710843