

perfectION™ 指令手册

perfectION™

复合铅离子电极
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 | 11 |
| 逐级稀释 | 12 |
| 4. 分析方法 | 13 |
| 直接校准法 | 15 |
| 少量样品直接校准法 | 19 |
| 低浓度校准法 | 22 |
| 已知增量法 | 24 |
| 铅离子滴定法 | 31 |
| 5. 电极特性 | 34 |
| 电极响应时间 | 34 |
| 检测限 | 34 |
| 重复性 | 34 |
| 温度的影响 | 34 |
| 干扰物 | 35 |
| 络合剂 | 36 |
| pH 的影响 | 36 |
| 测量原理 | 37 |
| 6. 问题解答 | 40 |
| 问题列表 | 41 |
| 7. 订货信息 | 43 |
| 8. 电极参数 | 45 |

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

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

perfectION™ 复合铅离子电极

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。

perfectION™复合铅离子选择性电极提供含BNC接头(P/N 51344730)和适用于梅特勒-托利多滴定仪的Lemo接头(P/N 51344830)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™ 复合铅离子选择性电极
3. 搅拌器
4. 容量瓶、量筒、烧杯、移液器。测量低浓度铅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. 铅离子标准液 1000 mg/L (P/N 51344780)
8. 甲醇/甲醛溶液。甲醇/甲醛溶液能减少电极敏感部件的溶解性和减缓敏感部件的氧化。按照1:1的比例在所有样品和标准液中加入甲醇/甲醛溶液。

配制方法:

甲醇/甲醛溶液 - 在1L的试剂级甲醇中加入3滴37%的甲醛。

9. 铅离子强度调节剂(ISA)。ISA可以稳定样品和标准液中的背景离子强度

配制方法:

5 mol/L NaClO_4 - 称取80.25g试剂级 $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 置于100 mL的容量瓶中。再加入50 mL的蒸馏水, 溶液充分搅拌, 直到固体完全溶解。使用蒸馏水稀释溶液至刻度线, 溶液充分混匀。

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。

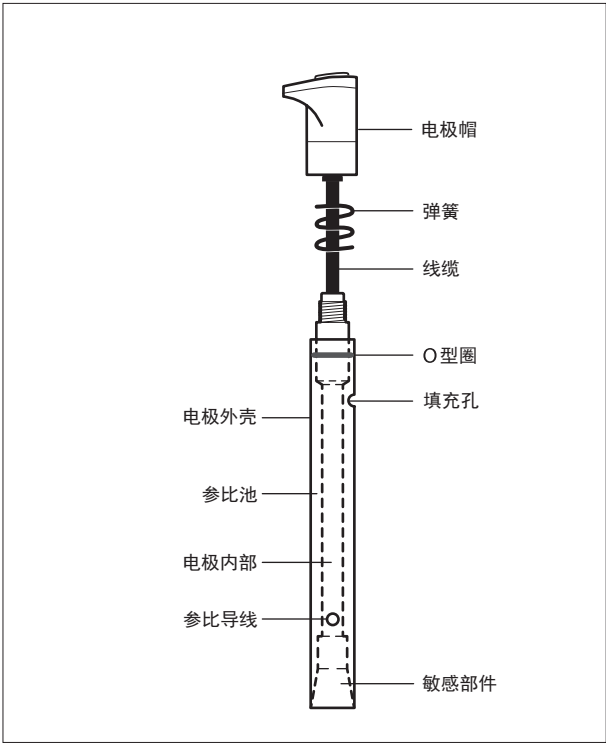


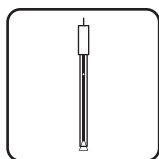
图 1 - perfectION™ 复合铅离子电极

检查电极性能 (斜率)

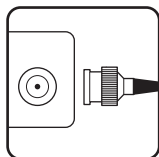
可以通过最常规的方法, 判断电极的性能。

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。

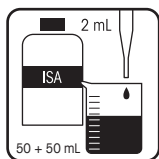
1. 如果电极干燥存放, 按照**电极准备**章节描述, 处理电极。



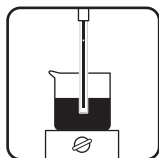
2. 连接电极和仪表。
仪表切换至mV模式。



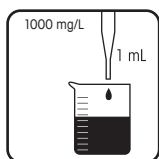
3. 移取 50 mL 蒸馏水、50 mL 甲醇/甲醛溶液和 2 mL ISA 至 150 mL 烧杯中, 充分搅拌。



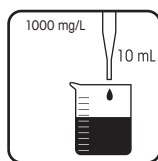
4. 用蒸馏水冲洗电极, 用纸巾吸干水分。
把电极浸入步骤3所准备的溶液中。



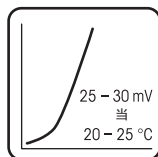
5. 选择 0.1 mol/L 或 1000 mg/L 铅离子标准液。移取 1 mL 标准溶液至烧杯中, 充分搅拌。当读数已稳定, 记录电位值(mV)。



-
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25至30 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

铅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。测量 10^{-3} mol/L铅离子时，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 50°C 。

所有的分析步骤，测量之前样品和标准液中必须加入ISA。

测量提示

铅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 - 铅离子浓度单位的转换因子

| 摩尔/升(mol/L) | mg/L 铅 (Pb^{2+}) |
|-----------------------|-----------------------------|
| 1.0 | 207200 |
| 10^{-1} | 20720 |
| 10^{-2} | 2072 |
| 4.83×10^{-3} | 1000 |
| 10^{-3} | 207.2 |
| 10^{-4} | 20.72 |
| 4.83×10^{-6} | 1 |

- 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。
- 当建议使用甲醇/甲醛溶液时，必须使用甲醇/甲醛溶液。

- 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 10^{-1} mol/L铅离子），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的氯化钾溶液中。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。

抛光复合铅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的铅离子标准液中10分钟。

冲洗复合铅离子电极

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。

拆卸和安装复合铅离子电极

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表面，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铅离子标准液 - 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20720 mg/L的铅离子标准液，配制1000 mL的1 mg/L铅离子标准液：

C_1 = 20720 mg/L 铅离子

V_1 = 未知

C_2 = 100 mg/L 铅离子

V_2 = 1000 mL

$20720 \text{ mg/L} * V_1 = 100 \text{ mg/L} * 1000 \text{ mL}$

$V_1 = (100 \text{ mg/L} * 1000 \text{ mL}) / 20720 \text{ mg/L} = 4.8 \text{ mL}$

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。此方法适用于铅离子浓度小于1 mg/L或 5×10^{-6} 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。

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。

| | 直接校准法 | 少量样品直接校准法 | 低浓度测量法 | 已知增量法 | 滴定法 |
|--------------------------------|-------|-----------|--------|-------|-----|
| [Pb ²⁺] < 1.0 mg/L | | | ✓ | | |
| [Pb ²⁺] > 1.0 mg/L | ✓ | ✓ | | ✓ | ✓ |
| 增加精确度 | | | | | ✓ |
| 特殊样品 | | | | ✓ | |
| 少量样品 | | ✓ | | | |
| 大量的样品 | ✓ | | ✓ | ✓ | |
| 减少试剂用量 | | ✓ | | | |
| 野外测量 | | ✓ | | | |
| 离子强度大于 0.1 mol/L | | | | ✓ | |
| 成分复杂 | | | | | ✓ |

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**。

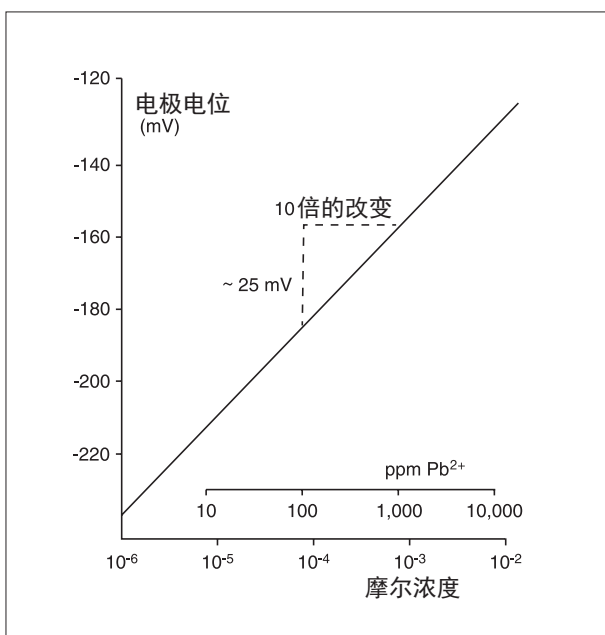


图2 - 典型的校准曲线

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，铅离子浓度大于 1 mg/L 或 5×10^{-6} 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 50 mL 的标准液或样品中加入 2 mL 的 ISA 溶液和 50 mL 的甲醇/甲醛溶液。
- 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50 mL的浓度最低的标准液、50 mL的甲醇/甲醛溶液和2 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50 mL的第二个浓度较高的标准液、50 mL的甲醇/甲醛溶液和2 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25 至 30 mV之间。
6. 量取50 mL 的样品、50 mL 的甲醇/甲醛溶液和2 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：只要溶液分别与甲醇/甲醛溶液和ISA比例保持50:50:2，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50 mL的浓度最低的标准液、50 mL的甲醇/甲醛溶液和2mL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50 mL的第二个浓度较高的标准液、50 mL的甲醇/甲醛溶液和2 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50 mL 的样品、50 mL 的甲醇/甲醛溶液和2 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，计算得样品浓度。

注意：只要溶液分别与甲醇/甲醛溶液和ISA比例保持50:50:2，也可使用其它体积的溶液。

少量样品直接校准法

perfectION™复合铅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,铅离子标准液和ISA溶液的体积也相应的减少了。样品的浓度应该大于1 mg/L或 5×10^{-6} 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。
- 溶液分别与甲醇/甲醛溶液和ISA比例保持50:50:2。
- 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25 mL的浓度最低的标准液、25 mL的甲醇/甲醛溶液和1 mL的ISA 至50 mL烧杯中，溶液充分混匀。
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25 mL的第二个浓度较高的标准液、25 mL的甲醇/甲醛溶液和1 mL的ISA 至第二个50 mL烧杯中，溶液充分混匀。
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30 mV之间。
6. 量取25 mL的样品、25 mL的甲醇/甲醛溶液和1 mL的 ISA 至50 mL 的干净烧杯中，溶液充分混匀。
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：只要溶液分别与甲醇/甲醛溶液和ISA比例保持50:50:2，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25 mL的浓度最低的标准液、25 mL的甲醇/甲醛溶液和1 mL的ISA至50 mL烧杯中，溶液充分混匀。
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25 mL的第二个浓度较高的标准液、25 mL的甲醇/甲醛溶液和1 mL的ISA至第二个50 mL烧杯中，溶液充分混匀。
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25 mL的样品、25 mL的甲醇/甲醛溶液和1 mL的ISA至50 mL的干净烧杯中，溶液充分混匀。
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：只要溶液分别与甲醇 /甲醛溶液和ISA比例保持50:50:2，也可使用其它体积的溶液。

低浓度校准法

此方法适用于铅离子浓度小于1 mg/L(5×10^{-6} mol/L)的溶液。

对于铅离子浓度低,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。

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。
- 向标准液和样品中添加低浓度ISA。
- 测量低浓度铅离子样品,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. 配制低浓度ISA: 移取20 mL ISA溶液至100 mL容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度线。测量低浓样品必须使用低浓度ISA溶液。
4. 选择标准溶液。使用10 mg/L或 10^{-4} mol/L的铅离子标准液。

配制10 mg/L的标准液: 移取10 mL的1000 mg/L标准液至1 L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50 mL的蒸馏水、50 mL的甲醇/甲醛溶液和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^{-4} mol/L铅离子标准液与低浓度ISA的混合液。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50 mL的样品、50 mL的甲醇/甲醛溶液和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低浓度ISA溶液中。

| 步骤 | 移液管体积 | 加入体积 | 浓度 (mg/L) |
|----|-------|--------|-----------|
| 1 | 1 mL | 1.0 mL | 0.20 |
| 2 | 1 mL | 1.0 mL | 0.39 |
| 3 | 2 mL | 2.0 mL | 0.77 |
| 4 | 2 mL | 2.0 mL | 1.13 |

| 步骤 | 移液管体积 | 加入体积 | 浓度 (mol/L) |
|----|-------|--------|----------------------|
| 1 | 1 mL | 0.5 mL | 1.0×10^{-6} |
| 2 | 1 mL | 0.5 mL | 2.0×10^{-6} |
| 3 | 1 mL | 1.0 mL | 3.9×10^{-6} |
| 4 | 1 mL | 1.0 mL | 5.8×10^{-6} |

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(铅离子浓度大于0.6 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50 mL样品中加入2 mL ISA溶液和50 mL的甲醇/甲醛。
- 标准液加入的体积不能超过样品体积的10%。否则,需按50:1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，应使其添加后样品铅离子浓度加倍。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50 mL的样品、50 mL甲醇/甲醛溶液和2 mL ISA 至150 mL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50 mL的样品、50 mL甲醇/甲醛溶液和 2 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4 - 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) | 102 |
| 3 | 加入体积 (mL) | 10 |
| 4 | 加入浓度 | 10 |
| 5 | 样品体积 | 50 |
| 6 | 初始电位读数 | 45.3 |
| 7 | 终止电位读数 | 63.7 |
| 8 | 电极斜率 | 28.2 |
| 9 | | |
| 10 | | 计算值 |
| 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 | | | |
|------------|--------|--------|--------|--------|
| | 28.6 | 29.1 | 29.6 | 30.1 |
| 5.0 | 0.3114 | 0.3170 | 0.3225 | 0.3281 |
| 5.2 | 0.2990 | 0.3044 | 0.3098 | 0.3152 |
| 5.4 | 0.2874 | 0.2927 | 0.2979 | 0.3032 |
| 5.6 | 0.2764 | 0.2816 | 0.2867 | 0.2919 |
| 5.8 | 0.2661 | 0.2712 | 0.2762 | 0.2812 |
| 6.0 | 0.2564 | 0.2614 | 0.2663 | 0.2711 |
| 6.2 | 0.2473 | 0.2521 | 0.2569 | 0.2616 |
| 6.4 | 0.2386 | 0.2433 | 0.2480 | 0.2527 |
| 6.6 | 0.2304 | 0.2350 | 0.2396 | 0.2441 |
| 6.8 | 0.2226 | 0.2271 | 0.2316 | 0.2361 |
| 7.0 | 0.2152 | 0.2196 | 0.2240 | 0.2284 |
| 7.2 | 0.2082 | 0.2125 | 0.2168 | 0.2211 |
| 7.4 | 0.2015 | 0.2058 | 0.2099 | 0.2141 |
| 7.6 | 0.1952 | 0.1993 | 0.2034 | 0.2075 |
| 7.8 | 0.1891 | 0.1932 | 0.1972 | 0.2012 |
| 8.0 | 0.1833 | 0.1873 | 0.1912 | 0.1951 |
| 8.2 | 0.1778 | 0.1817 | 0.1855 | 0.1894 |
| 8.4 | 0.1725 | 0.1763 | 0.1801 | 0.1839 |
| 8.6 | 0.1674 | 0.1712 | 0.1749 | 0.1786 |
| 8.8 | 0.1626 | 0.1662 | 0.1699 | 0.1735 |
| 9.0 | 0.1579 | 0.1615 | 0.1651 | 0.1687 |
| 9.2 | 0.1535 | 0.1570 | 0.1605 | 0.1640 |
| 9.4 | 0.1492 | 0.1527 | 0.1561 | 0.1595 |
| 9.6 | 0.1451 | 0.1485 | 0.1519 | 0.1552 |
| 9.8 | 0.1411 | 0.1445 | 0.1478 | 0.1511 |
| 10.0 | 0.1373 | 0.1406 | 0.1439 | 0.1471 |
| 10.2 | 0.1337 | 0.1369 | 0.1401 | 0.1433 |
| 10.4 | 0.1302 | 0.1333 | 0.1364 | 0.1396 |
| 10.6 | 0.1268 | 0.1298 | 0.1329 | 0.1360 |
| 10.8 | 0.1235 | 0.1265 | 0.1296 | 0.1326 |
| 11.0 | 0.1203 | 0.1233 | 0.1263 | 0.1293 |
| 11.2 | 0.1173 | 0.1202 | 0.1231 | 0.1261 |
| 11.4 | 0.1143 | 0.1172 | 0.1201 | 0.1230 |
| 11.6 | 0.1115 | 0.1143 | 0.1172 | 0.1200 |
| 11.8 | 0.1087 | 0.1115 | 0.1143 | 0.1171 |
| 12.0 | 0.1061 | 0.1088 | 0.1116 | 0.1143 |
| 12.2 | 0.1035 | 0.1062 | 0.1089 | 0.1116 |
| 12.4 | 0.1010 | 0.1037 | 0.1063 | 0.1090 |
| 12.6 | 0.0986 | 0.1012 | 0.1038 | 0.1064 |
| 12.8 | 0.0963 | 0.0988 | 0.1014 | 0.1040 |
| 13.0 | 0.0940 | 0.0965 | 0.0991 | 0.1016 |
| 13.2 | 0.0918 | 0.0943 | 0.0968 | 0.0993 |
| 13.4 | 0.0897 | 0.0922 | 0.0946 | 0.0971 |
| 13.6 | 0.0876 | 0.0901 | 0.0925 | 0.0949 |
| 13.8 | 0.0856 | 0.0880 | 0.0904 | 0.0928 |
| 14.0 | 0.0837 | 0.0860 | 0.0884 | 0.0907 |
| 14.2 | 0.0818 | 0.0841 | 0.0864 | 0.0887 |
| 14.4 | 0.0800 | 0.0823 | 0.0845 | 0.0868 |
| 14.6 | 0.0782 | 0.0804 | 0.0827 | 0.0849 |
| 14.8 | 0.0765 | 0.0787 | 0.0809 | 0.0831 |

| ΔE | Q 浓度比 | | | |
|------------|--------|--------|--------|--------|
| | 28.6 | 29.1 | 29.6 | 30.1 |
| 15.0 | 0.0748 | 0.0770 | 0.0792 | 0.0813 |
| 15.5 | 0.0708 | 0.0729 | 0.0750 | 0.0771 |
| 16.0 | 0.0671 | 0.0691 | 0.0711 | 0.0732 |
| 16.5 | 0.0636 | 0.0655 | 0.0675 | 0.0695 |
| 17.0 | 0.0603 | 0.0622 | 0.0641 | 0.0660 |
| 17.5 | 0.0573 | 0.0591 | 0.0609 | 0.0627 |
| 18.0 | 0.0544 | 0.0561 | 0.0579 | 0.0597 |
| 18.5 | 0.0517 | 0.0534 | 0.0551 | 0.0568 |
| 19.0 | 0.0491 | 0.0508 | 0.0524 | 0.0541 |
| 19.5 | 0.0468 | 0.0483 | 0.0499 | 0.0515 |
| 20.0 | 0.0445 | 0.0460 | 0.0476 | 0.0491 |
| 20.5 | 0.0424 | 0.0439 | 0.0454 | 0.0469 |
| 21.0 | 0.0404 | 0.0418 | 0.0432 | 0.0447 |
| 21.5 | 0.0385 | 0.0399 | 0.0413 | 0.0427 |
| 22.0 | 0.0367 | 0.0380 | 0.0394 | 0.0407 |
| 22.5 | 0.0350 | 0.0363 | 0.0376 | 0.0389 |
| 23.0 | 0.0334 | 0.0346 | 0.0359 | 0.0372 |
| 23.5 | 0.0318 | 0.0331 | 0.0343 | 0.0355 |
| 24.0 | 0.0304 | 0.0316 | 0.0328 | 0.0340 |
| 24.5 | 0.0290 | 0.0302 | 0.0313 | 0.0325 |
| 25.0 | 0.0277 | 0.0288 | 0.0300 | 0.0311 |
| 25.5 | 0.0265 | 0.0276 | 0.0286 | 0.0297 |
| 26.0 | 0.0253 | 0.0263 | 0.0274 | 0.0285 |
| 26.5 | 0.0242 | 0.0252 | 0.0262 | 0.0273 |
| 27.0 | 0.0231 | 0.0241 | 0.0251 | 0.0261 |
| 27.5 | 0.0221 | 0.0231 | 0.0240 | 0.0250 |
| 28.0 | 0.0211 | 0.0221 | 0.0230 | 0.0239 |
| 28.5 | 0.0202 | 0.0211 | 0.0220 | 0.0229 |
| 29.0 | 0.0193 | 0.0202 | 0.0211 | 0.0220 |
| 29.5 | 0.0185 | 0.0194 | 0.0202 | 0.0211 |
| 30.0 | 0.0177 | 0.0185 | 0.0194 | 0.0202 |
| 30.5 | 0.0170 | 0.0178 | 0.0186 | 0.0194 |
| 31.0 | 0.0162 | 0.0170 | 0.0178 | 0.0186 |
| 31.5 | 0.0155 | 0.0163 | 0.0171 | 0.0178 |
| 32.0 | 0.0149 | 0.0156 | 0.0163 | 0.0171 |
| 32.5 | 0.0143 | 0.0150 | 0.0157 | 0.0164 |
| 33.0 | 0.0137 | 0.0143 | 0.0150 | 0.0157 |
| 33.5 | 0.0131 | 0.0137 | 0.0144 | 0.0151 |
| 34.0 | 0.0125 | 0.0132 | 0.0138 | 0.0145 |
| 34.5 | 0.0120 | 0.0126 | 0.0133 | 0.0139 |
| 35.0 | 0.0115 | 0.0121 | 0.0127 | 0.0134 |
| 35.5 | 0.0110 | 0.0116 | 0.0122 | 0.0128 |
| 36.0 | 0.0106 | 0.0111 | 0.0117 | 0.0123 |
| 36.5 | 0.0101 | 0.0107 | 0.0112 | 0.0118 |
| 37.0 | 0.0097 | 0.0102 | 0.0108 | 0.0114 |
| 37.5 | 0.0093 | 0.0098 | 0.0104 | 0.0109 |
| 38.0 | 0.0089 | 0.0094 | 0.0099 | 0.0105 |
| 38.5 | 0.0086 | 0.0090 | 0.0095 | 0.0101 |
| 39.0 | 0.0082 | 0.0087 | 0.0092 | 0.0097 |
| 39.5 | 0.0079 | 0.0083 | 0.0088 | 0.0093 |

| ΔE | Q 浓度比 | | | |
|------------|--------|--------|--------|--------|
| | 28.6 | 29.1 | 29.6 | 30.1 |
| 39.0 | 0.0082 | 0.0087 | 0.0092 | 0.0097 |
| 39.5 | 0.0079 | 0.0083 | 0.0088 | 0.0093 |
| 40.0 | 0.0075 | 0.0080 | 0.0085 | 0.0089 |
| 40.5 | 0.0072 | 0.0077 | 0.0081 | 0.0086 |
| 41.0 | 0.0069 | 0.0074 | 0.0078 | 0.0082 |
| 41.5 | 0.0067 | 0.0071 | 0.0075 | 0.0079 |
| 42.0 | 0.0064 | 0.0068 | 0.0072 | 0.0076 |
| 42.5 | 0.0061 | 0.0065 | 0.0069 | 0.0073 |
| 43.0 | 0.0059 | 0.0063 | 0.0066 | 0.0070 |
| 43.5 | 0.0056 | 0.0060 | 0.0064 | 0.0068 |
| 44.0 | 0.0054 | 0.0058 | 0.0061 | 0.0065 |
| 44.5 | 0.0052 | 0.0055 | 0.0059 | 0.0062 |
| 45.0 | 0.0050 | 0.0053 | 0.0057 | 0.0060 |
| 45.5 | 0.0048 | 0.0051 | 0.0054 | 0.0058 |
| 46.0 | 0.0046 | 0.0049 | 0.0052 | 0.0055 |
| 46.5 | 0.0044 | 0.0047 | 0.0050 | 0.0053 |
| 47.0 | 0.0042 | 0.0045 | 0.0048 | 0.0051 |
| 47.5 | 0.0041 | 0.0043 | 0.0046 | 0.0049 |
| 48.0 | 0.0039 | 0.0042 | 0.0044 | 0.0047 |
| 48.5 | 0.0037 | 0.0040 | 0.0043 | 0.0046 |
| 49.0 | 0.0036 | 0.0038 | 0.0041 | 0.0044 |
| 49.5 | 0.0034 | 0.0037 | 0.0040 | 0.0042 |
| 50.0 | 0.0033 | 0.0035 | 0.0038 | 0.0041 |
| 50.5 | 0.0032 | 0.0034 | 0.0036 | 0.0039 |
| 51.0 | 0.0030 | 0.0033 | 0.0035 | 0.0038 |
| 51.5 | 0.0029 | 0.0031 | 0.0034 | 0.0036 |
| 52.0 | 0.0028 | 0.0030 | 0.0032 | 0.0035 |
| 52.5 | 0.0027 | 0.0029 | 0.0031 | 0.0033 |
| 53.0 | 0.0026 | 0.0028 | 0.0030 | 0.0032 |
| 53.5 | 0.0025 | 0.0027 | 0.0029 | 0.0031 |
| 54.0 | 0.0024 | 0.0026 | 0.0028 | 0.0030 |
| 54.5 | 0.0023 | 0.0025 | 0.0027 | 0.0029 |
| 55.0 | 0.0022 | 0.0024 | 0.0026 | 0.0027 |
| 55.5 | 0.0021 | 0.0023 | 0.0025 | 0.0026 |
| 56.0 | 0.0020 | 0.0022 | 0.0024 | 0.0025 |
| 56.5 | 0.0019 | 0.0021 | 0.0023 | 0.0024 |
| 57.0 | 0.0019 | 0.0020 | 0.0022 | 0.0024 |
| 57.5 | 0.0018 | 0.0019 | 0.0021 | 0.0023 |
| 58.0 | 0.0017 | 0.0019 | 0.0020 | 0.0022 |
| 58.5 | 0.0017 | 0.0018 | 0.0019 | 0.0021 |
| 59.0 | 0.0016 | 0.0017 | 0.0019 | 0.0020 |
| 59.5 | 0.0015 | 0.0017 | 0.0018 | 0.0019 |
| 60.0 | 0.0015 | 0.0016 | 0.0017 | 0.0019 |

铅离子滴定法

铅离子电极对EDTA滴定剂滴定铅离子样品的终点判断高度敏感。滴定的精度能达到样品中铅离子总浓度的 $\pm 0.3\%$ 。

EDTA能络合铅离子与其它阳离子。一些碱土离子在特定的pH值下，能与EDTA形成稳定络合物。样品在一定的pH范围内进行滴定，可以消除这些干扰离子影响。通常情况下，调节样品pH值或添加掩蔽剂可以消除其它的干扰物的影响。

《Handbook of Analytical Chemistry》，L. Meites, (ed.) McGraw Hill Book Co., New York, (1st edit.), pp. 3-76, 3-225中有全面的方法列表。

铅离子滴定法设置

1. 按**电极准备**章节，准备电极。
2. 将电极连接至滴定仪mV输入接口上。
3. 配制0.01 mol/L的EDTA储备液，称取3.772g试剂级的 Na_4EDTA 置于1 L的容量瓶中。加入50 mL的甲醇/甲醛溶液，溶液充分混匀。待固体全部溶解后，再用蒸馏水稀释至刻度线。

铅离子滴定法步骤

1. 量取50 mL的样品、50 mL的甲醇/甲醛溶液至150 mL烧杯中。将电极浸入样品中，溶液需要彻底搅拌。
2. 使用Tx系列超越型或G20紧凑型滴定仪中内置的EQP（等当点）滴定模版，进行等当点滴定。等当点是指滴定曲线中斜率最大的点（拐点），见图3。
3. 根据以下公式计算样品溶液初始浓度：

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

其中

$$Q = V_{EQ} \cdot c \cdot \text{TITER}$$

V_{EQ} = 等当点时的体积

c = EDTA 滴定剂的名义浓度

TITER = EDTA 滴定剂滴定量

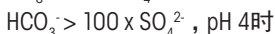
C = $1/z$, $z=1$ (当与EDTA 滴定剂物质的量相同时)

m = 样品溶液的体积

硫酸根滴定步骤

铅离子电极对高氯酸铅滴定硫酸根样品的终点判断高度敏感。滴定法与重量分析法或浊度计法相比较,既简单又节约时间。而且测量 10^{-4} mol/L (10 mg/L)的硫酸根溶液时,滴定法可以提供更高的精确度。

下列离子如果浓度(摩尔浓度)过高,会对滴定测量造成干扰:



溶液中不可含有磷酸钙

0.1 mol/L $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$, 标准溶液作为滴定剂,可以根据待测量样品浓度进行适当的稀释。通常,高氯酸铅的浓度应该高于待测样品中硫酸根浓度的10倍。使用硫酸钠可以标定滴定剂浓度。

滴定前使用异丙醇按1:1比例稀释样品。

下面介绍的方法适用于测量含有 10^{-3} mol/L硫酸根的样品。对于低浓度的硫酸根溶液,滴定剂需要相应的稀释。

1. 配制0.01 mol/L $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ 滴定剂 : 加入100 mL的0.1 mol/L $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ 标准溶液至1 L的容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度线。

- 量取50 mL的样品和50 mL的异丙醇至150 mL的烧杯中。溶液中加入1 mL的1 mol/L HClO_4 酸化样品。将电极浸入样品中, 溶液充分搅拌。
- 使用Tx系列超越型或G20紧凑型滴定仪中内置的EQP (等当点) 滴定模版, 进行等当点滴定。等当点是指滴定曲线中斜率最大的点(拐点), 见图3。
- 根据以下公式计算样品溶液初始浓度:

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

其中

$$Q = \text{VEQ} * c * \text{TITER}$$

VEQ = 等当点时的体积

c = $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ 滴定剂的名义浓度

TITER = $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ 滴定剂滴定量

C = $1/z$, $z=1$ (当与 $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ 滴定剂物质的量相同时)

m = 样品溶液的体积

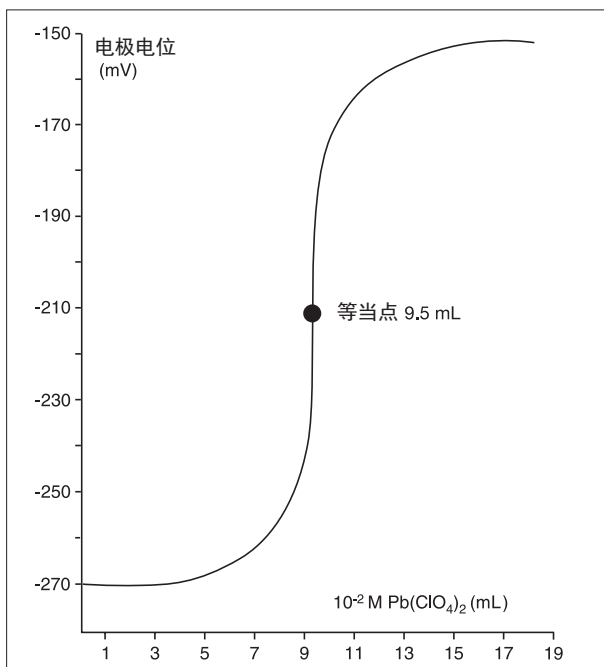


图3 - 典型的硫酸根滴定

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25至30 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。

检测限

中性溶液中，铅离子电极的检测的下限为 10^{-6} mol/L (0.2 mg/L)。在测量浓度低于 10^{-5} mol/L (0.6 mg/L)的溶液时需注意避免样品受到污染或容器壁对铅离子的吸附。

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 $\pm 4\%$ 。

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 $\pm 1^\circ\text{C}$ ($\pm 2^\circ\text{F}$)。测量铅离子 10^{-3} mol/L的样品时，温度每变化 1°C 将会造成4%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”，铅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, 电极就可在只要电极与温度达到了平衡, 电极就可在0到80 °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 °C的样品。到80 °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 °C的样品。

表6-理论斜率与温度

| 温度 (°C) | 斜率 (mV) |
|---------|---------|
| 0 | 27.1 |
| 10 | 28.1 |
| 20 | 29.1 |
| 25 | 29.6 |
| 30 | 30.1 |
| 40 | 31.1 |
| 50 | 32.1 |

电极中的离子参比液B能减小液接电位, 减少温度对浓度的影响, 并加快响应速度。

干扰物

该电极不会对阴离子或大多数的阳离子产生响应。铜离子、汞离子和银离子会造成铅离子电极敏感部件中毒, 所以样品溶液中不能含有这些离子。如果溶液中镉和钙离子含量超过铅离子, 则镉和钙离子也会影响膜表面。如果溶液中镉和钙离子含量低于铅离子, 则镉和钙离子不会干扰测量。用氢氧化钠调节样品pH值超过4, 可以除去镉和钙离子。

如果电极暴露在高浓度的干扰离子中, 会造成测量漂移和响应时间缓慢。此时抛光电极可以恢复正常性能。参考电极维护章节。

络合剂

铅离子能与醋酸盐、柠檬酸盐、硫代硫酸盐、焦硫酸盐和氢氧根等常见化学物质形成络合物。电极只对溶液中游离的铅离子产生响应，不会对铅的化合物产生响应。一些情况下，调节溶液至合适的pH值，可以分解络合物。见图4。如何样品中络合剂含量已知，可以使用与样品背景成分相同的标准液进行校准，再开始测量。如果溶液中含有过量的络合剂，可以使用已知增量法增量总离子浓度。

pH 的影响

图4所示电极在不同pH值的溶液中都会产生响应。电极可以在很宽的pH范围内使用，但氢离子会对低浓度铅离子测量产生影响。图4左边的阴影区域表示了低浓度样品测量时允许最低的pH值，此时氢离子不会对测量造成干扰。

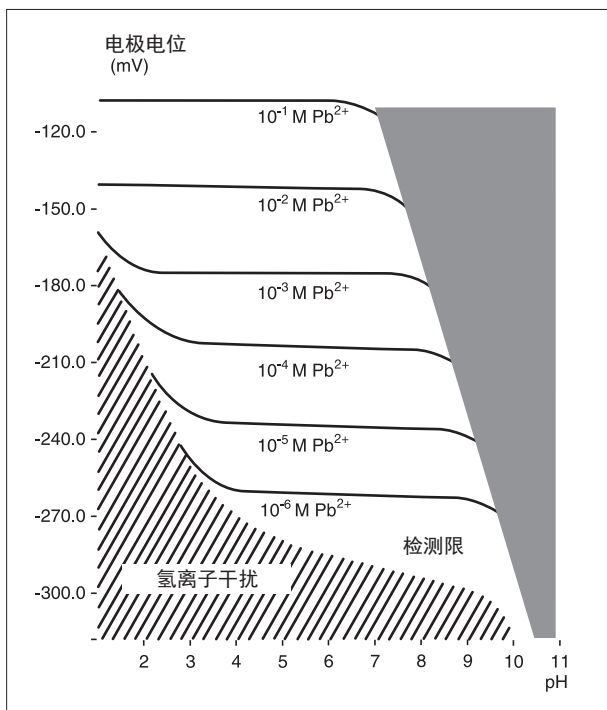


图4-25 °C时, 电极电位与纯 $Pb(ClO_4)_2$ 溶液的pH值 4

测量理论

铅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铅离子的溶液时，敏感部件将产生电位信号。

电极电位的大小由溶液中游离铅离子的多少所决定。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铅离子的含量。

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

E = 测量得到的电极电位

E_0 = 参比电位 (常数)

A = 溶液中铅离子活度

S = 电极斜率 (约 28 mV 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是指铅离子的活度或指溶液中游离铅离子的“有效浓度”。铅离子的活度由游离铅离子浓度 C_i 与活度系数 γ 决定。

$$A = \gamma * C_i$$

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。在所有的铅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,使不同浓度的铅离子溶液具有固定的活度系数。推荐使用5 mol/L NaClO_4 作为铅离子测量的ISA溶液。只要溶液中不含会对电极测量铅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、不溶物或温度影响。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**低浓度校准法**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腐蚀 - 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. |
|---|-----------------|
| 复合铅离子电极, 带BNC接头 perfectION™ comb Pb ²⁺ : | 51344730 |
| 复合铅离子电极, 带Lemo接头 perfectION™ comb Pb ²⁺ Lemo: | 51344830 |
| 离子参比液 B: | 51344751 |
| 铅离子标准溶液 1000 mg/L: | 51344780 |
| 电极杆适配器: | 00022986 |

8. 电极参数

膜类型

固态膜

浓度范围

10^{-6} mol/L 至 0.1 mol/L (0.2 mg/L 至 20700 mg/L)

pH 范围

4 至 7

温度范围

0 至 80 °C 连续使用

电极电阻

小于 1 M Ω

重复性

$\pm 4\%$

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-51710848