

perfectION™

Silber/Sulfid-Kombinationselektrode

Erfolgreiche Ionenmessung



METTLER TOLEDO

Inhalt

1. Einleitung	1
2. Erforderliche Geräte und Ausrüstung	2
3. Einrichten der Elektrode und Messungen	5
Elektrodenvorbereitung	5
Überprüfung der Elektrodenfunktion (Steilheit)	7
Probenanforderungen	8
Hinweise zur Messung	9
Lagerung und Pflege der Elektrode	11
Serielle Verdünnung	14
4. Analyseverfahren	16
Silber Analyseverfahren	18
Direktmessung	18
Messung bei niedrigen Konzentrationen	22
Standardaddition	25
Chlorid-Titration niedriger Konzentrationen	31
Cyanid-Indikatortitration bei niedrigen Konzentrationen	33
Sulfid Analyseverfahren	37
Direktmessung	37
Sulfid-Titration	41
Analatsubtraktion	43
5. Elektrodenmerkmale	47
Ansprechzeit	47
Reproduzierbarkeit	48
Temperatureffekte	48
Störionen	49
pH-Effekte	50
Komplexbildung	50
Theorie der Funktion	51
6. Fehlersuche und -beseitigung	53
Checkliste für Fehlersuche	55
7. Bestellinformationen	59
8. Elektrodenspezifikationen	61

Einführung

Erforderliche Geräte
und Ausrüstung

Einrichten der Elektrode
und Messungen

Analyseverfahren

Elektrodenmerkmale

Fehlersuche- und
beseitigung

Bestellinformationen

Elektrodenspezifikationen

1. Einleitung

Dieses Benutzerhandbuch beschreibt die Vorbereitung, Bedienung und Pflege der ionenselektiven Silber/Sulfid-Elektrode (ISE). Ausserdem finden Sie in diesem Handbuch Abschnitte zu allgemeinem Analyseverfahren, Elektrodenmerkmalen sowie einen Theorieteil.

Die Silber/Sulfid-Elektrode misst freie Silber- oder Sulfidionen in wässrigen Lösungen schnell, einfach, genau und ökonomisch. Da Silbersulfid (Ag_2S) extrem unlöslich ist, sind Silber- und Sulfidionen praktisch nie in einer Lösung gemeinsam vorhanden. Ausserdem können mit der Silber/Sulfid-Elektrode Titrationsen von niedrig konzentriertem Cyanid und Halogenid durchgeführt werden.

perfectION™ Silber/Sulfid-Kombinationselektrode

Die Referenz- und die Messelektrode sind in eine einzige Elektrode eingebaut, wodurch die Menge der erforderlichen Lösungen reduziert wird. Das Click & Clear™-Diaphragma ermöglicht einen optimalen Kontakt zwischen Elektrolyt- und Messlösung und liefert schnelle und stabile Messungen.

Die perfectION™ Silber/Sulfid-Kombinationselektrode (ISE) ist mit einem BNC-Stecker (P/N 51344700) und für METTLER TOLEDO Titratoren mit einem Lemo-Stecker (P/N 51344800) lieferbar.

2. Erforderliche Geräte und Ausrüstung

1. METTLER TOLEDO Ionenmeter, z. B. ein SevenMulti™ Tischmessgerät oder ein tragbares SevenGo pro™ Messgerät, oder einen METTLER TOLEDO Titrator, z. B. Titratoren der Serie Tx (T50, T70, T90) Excellence oder G20 Compact

METTLER TOLEDO Kombinations-ISE können an jedem Ionenmeter mit BNC-Anschluss eingesetzt werden.

2. perfectION™ ionenselektive Silber/Sulfid-Kombinations-elektrode
3. Rührer
4. Messkolben, Messzylinder, Bechergläser und Pipetten. Für Analysen von niedrigen Silber-Konzentrationen sind Laborgefäße aus Kunststoff erforderlich.
5. Destilliertes oder deionisiertes Wasser
6. Silber/Sulfid Referenzelektrolyt Lösung: Referenzelektrolyt Lösung Ion Electrolyte B verwenden (P/N 51344751). Die Referenzelektrolyt Lösung Ion Electrolyte B wird mit der Elektrode geliefert. Sie kann für die meisten Silber- oder Sulfidmessungen und für Titrations verwendet werden. Sie reduziert die Diaphragmapotentiale und minimiert die Silber- oder Sulfidionen-Kontamination der Probe.

Für genaue Silbermessungen wird die Referenzelektrolyt Lösung Ion Electrolyte C (P/N 51344752) empfohlen. Für genaue Sulfidmessungen wird die Referenzelektrolyt Lösung Ion Electrolyte A (P/N 51344750) empfohlen. Die Referenzelektrolyt Lösungen Ion Electrolyte A und C ermöglichen bei wechselnden Proben Temperaturen optimales Temperaturverhalten und optimale Ansprechzeiten.

7. Kalibrierstandards und ISA-Lösungen

Silber Kalibrierstandards und ISA-Lösung:

Silber Standardlösung 1000 mg/L (P/N 51344770)

ISA-Lösung (ionic strength adjustor) (ISA solid state ISE P/N 51344760) stellt bei Proben und Standards eine konstante Ionenstärke ein.

Hinweise zur Herstellung:

- **Silbernitrat Standardlösung 0.1 mol/L (AgNO_3)** – Silbernitrat zu Pulver zerstoßen und eine Stunde lang im Ofen bei 150 °C trocknen. 16.99 g des getrockneten Silbernitrats in einen 1 L Messkolben geben. Das Salz mit destilliertem Wasser auflösen und auf Volumen auffüllen. Die Lösung in einer undurchsichtigen Flasche an einem dunklen Ort aufbewahren.
- **1000 mg/L als Silber Standardlösung** – Silbernitrat zu Pulver zerstoßen und eine Stunde lang im Ofen bei 150 °C trocknen. 1.57 g des getrockneten Silbernitrats in einen 1 L Messkolben geben. Das Salz mit destilliertem Wasser auflösen und auf Volumen auffüllen. Die Lösung in einer undurchsichtigen Flasche an einem dunklen Ort aufbewahren.
- **Niedrig konzentriertes Chlorid-Titriermittel, $2.82 \times 10^{-3} \text{ mol/L AgNO}_3$ entspricht einer Äquivalentkonzentration von 100 mg/L Chlorid** – Silbernitrat zu Pulver zerstoßen und eine Stunde lang im Ofen bei 150 °C trocknen. 0.479 g des getrockneten Silbernitrats in einen 1 L Messkolben geben. Das Salz mit destilliertem Wasser auflösen und auf Volumen auffüllen. Die Lösung in einer undurchsichtigen Flasche an einem dunklen Ort aufbewahren.

Sulfid Kalibrierstandards, Sulfid-Antioxidationspuffer und Titrationslösung:

Hinweis: Um Oxidation zu verhindern, muss die Luft aus dem verwendeten Wasser ausgetrieben werden.

Sulfid Standardlösung 1000 mg/L (P/N 51344781)

Sulfid-Antioxidationspuffer

0.1 mol/L Bleiperchlorat-Lösung für Titrationsen von Sulfid Standardlösungen

Hinweise zur Herstellung:

- Eine Stammlösung von gesättigtem Natriumsulfid herstellen. Hierfür ca. 100 g $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 100 mL destilliertem, entlüftetem Wasser auflösen. Die Lösung gut schütteln und über Nacht stehen lassen. Die Lösung in einer fest mit einem Stopfen verschlossenen Flasche in einem Abzug aufbewahren.
- Sulfid Standardlösung wöchentlich herstellen. Hierzu 10 mL der Stammlösung in einen 1 L-Messkolben pipettieren. 500 mL des Sulfid-Antioxidationspuffers zugeben und bis zur Markierung des Kolbens mit destilliertem, entlüftetem Wasser auffüllen. Die exakte Konzentration C bestimmen, indem Sie 10 mL der Standardlösung mit 0.1 mol/L Bleiperchlorat-Lösung titrieren und dabei die Silber/Sulfid-Elektrode zur Endpunktbestimmung verwenden und wie folgt rechnen:

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

wobei

C = Konzentration, mg/L als Sulfid

V_1 = Volumen des Titriermittels am Endpunkt

V_s = Volumen des Standards (10 mL)

- Stellen Sie niedrig konzentrierte Sulfid Standards täglich durch serielle Verdünnung der wöchentlich hergestellten Standardlösung her. Um eine 10-fache Verdünnung herzustellen, 10 mL der Standardlösung in einen 100 mL Messkolben pipettieren, 45 mL Sulfid-Antioxidationspuffer zugeben und mit destilliertem, entlüftetem Wasser auf Volumen auffüllen.
- Sulfid-Antioxidationspuffer – 17 g Ascorbinsäure ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) in einen 500 mL Messkolben geben. 475 mL 2 mol/L Natriumhydroxid (NaOH) mit EDTA zugeben und die Lösung gut mischen, bis die festen Bestandteile aufgelöst sind.

3. Einrichten der Elektrode und Messungen

Elektrodenvorbereitung

Entfernen Sie die Schutzkappe von der sensitiven Membran und bewahren Sie die Kappe für die Lagerung auf. Füllen Sie die Elektrode mit der Referenzelektrolyt Lösung Ion Electrolyte B oder mit einer anderen Referenzelektrolyt Lösung, die speziell für die Anwendung hergestellt wurde.

- Die Referenzelektrolyt Lösung Ion Electrolyte B wird mit der Elektrode geliefert. Sie kann für die meisten Silber- oder Sulfidmessungen und Titrationsen verwendet werden. Sie reduziert die Diaphragmapotentiale und minimiert die Silber- und Sulfidionen-Kontamination der Probe.
 - Für genaue Silbermessungen wird die Referenzelektrolyt Lösung Ion Electrolyte C empfohlen. Sie ermöglicht bei wechselnden Proben temperaturen optimales Temperaturverhalten und optimale Ansprechzeiten.
 - Für genaue Sulfidmessungen wird die Referenzelektrolyt Lösung Ion Electrolyte A empfohlen. Sie ermöglicht bei wechselnden Proben temperaturen optimales Temperaturverhalten und optimale Ansprechzeiten.
1. Bringen Sie den Deckel mit der Einfüllspitze an der Flasche der Referenzelektrolyt Lösung Ion Electrolyte B an und klappen Sie die Einfüllspitze auf.
 2. Füllen Sie nun ein wenig Elektrolytlösung durch die Einfüllöffnung in die Referenzkammer.
 3. Drücken Sie mit dem Daumen auf den Elektrodenkopf, bis wenige Tropfen der Elektrolytlösung aus der Elektrode austreten. Wenn der Elektrodenkopf nicht in seine ursprüngliche Position zurückkehrt, drehen Sie die Elektrode kurz um, um den O-Ring zu befeuchten. Danach die Schritte 2 und 3 wiederholen.
 4. Füllen Sie die Elektrode bis zur Einfüllöffnung mit Elektrolytlösung auf.

Hinweis: Füllen Sie die Elektrode jeden Tag vor der Verwendung bis zur Einfüllöffnung mit Elektrolytlösung. Der Pegel der Elektrolytlösung sollte mindestens 2.5 cm über dem Pegel der Probe im Becherglas sein, um einen ausreichenden Elektrolytfluss sicherzustellen. Während der Messungen muss die Einfüllöffnung immer offen sein.

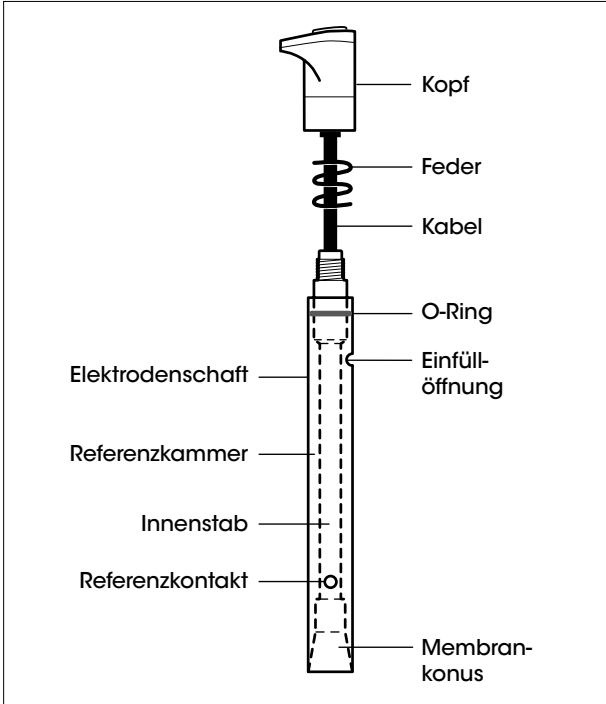


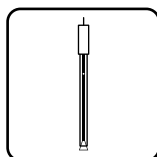
Abbildung 1 – perfectION™ Silber/Sulfid-Kombinationselektrode

Überprüfung der Elektrodenfunktion (Steilheit)

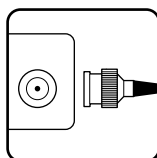
Diese allgemeine Anleitung für die Überprüfung der Elektrodenfunktion gilt für die meisten Messgeräte.

Bei diesem Verfahren wird die Steilheit der Elektrode bestimmt. Die Steilheit ist definiert als die Änderung in Millivolt, die bei einer Änderung der Konzentration um das jeweils Zehnfache festzustellen ist. Dieser Wert bietet die beste Möglichkeit, die Elektrodenfunktion zu überprüfen.

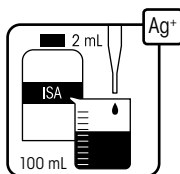
-
1. Wenn die Elektrode in trockenem Zustand gelagert wurde, die Elektrode wie im Abschnitt **Elektrodenvorbereitung** behandeln.



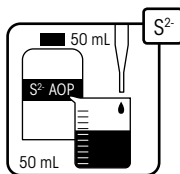
-
2. Schließen Sie die Elektrode an das Messgerät an. Schalten Sie das Messgerät in den mV-Modus.



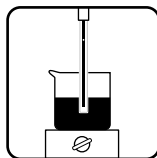
-
3. Für Silberanalysen – Geben Sie 100 mL destilliertes Wasser und 2 mL Silber ISA-Lösung in ein 150 mL Becherglas. Die Lösung gut rühren. Verwenden Sie bei den folgenden Schritten eine 0.1 mol/L oder 1000 mg/L Silber Standardlösung.



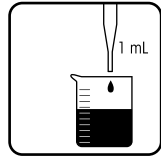
- Für Sulfidanalysen – Geben Sie 50 mL destilliertes Wasser und 50 mL Sulfid-Antioxidationspuffer in ein 150 mL Becherglas. Die Lösung gut rühren. Verwenden Sie bei den folgenden Schritten eine 100 mg/L Sulfid Standardlösung.



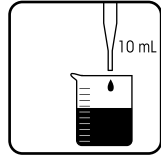
-
4. Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen, trockentupfen und in die Lösung stellen, die in Schritt 3 hergestellt wurde.



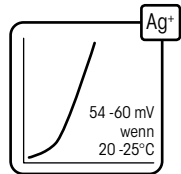
5. Pipettieren sie 1 mL der gewählten Standardlösung in das Becherglas und rühren Sie die Lösung gut. Das Elektrodenpotential in Millivolt notieren, sobald die Messung stabil ist.



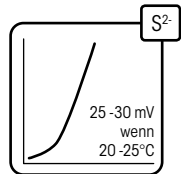
6. Pipettieren Sie 10 mL der gewählten Standardlösung in dasselbe Becherglas und rühren Sie die Lösung gut. Das Elektrodenpotential in Millivolt notieren, sobald die Messung stabil ist.



7. Bei Silberanalysen – Wenn die Temperatur der Lösung zwischen 20 und 25 °C liegt, sollte die Differenz der beiden Millivolt-Messungen 54 bis 60 mV betragen.



Bei Sulfidanalysen – Wenn die Temperatur der Lösung zwischen 20 und 25 °C liegt, sollte die Differenz der beiden Millivolt-Messungen 25 bis 30 mV betragen.



Liegt das Millivolt-Potential nicht in diesen Bereichen, im Abschnitt **Fehlersuche und -beseitigung** nachschlagen.

Probenanforderungen

Die Epoxidhülle der Silber/Sulfid-Elektrode ist resistent gegen anorganische Lösungen. Die Elektrode kann zwischendurch in Lösungen verwendet werden, die Methanol oder Ethanol enthalten.

Proben und Standardlösungen sollten die gleiche Temperatur haben. Die Temperatur der Lösung muss unter 100 °C liegen.

Silberhaltige Proben müssen mit 1 mol/L HNO₃ auf einen pH-Wert unter 8 angesäuert werden, um eine Reaktion mit Hydroxidionen zu vermeiden. Sulfidhaltige Proben müssen mit dem Sulfid-Antioxidationspuffer auf einen pH-Wert über 12 gepuffert werden, damit HS⁻ und H₂S-Verbindungen in S²⁻ umgewandelt werden.

Silberhaltige Proben dürfen keine gelösten Quecksilberverbindungen enthalten. Wegen der Unlöslichkeit von HgS und Hg₂S sind in sulfidhaltigen Proben keine gelösten Quecksilberionen vorhanden.

Hinweise zur Messung

Konzentrationen können in Mol pro Liter (mol/L), Milligramm pro Liter (mg/L) oder in einer einer anderen geeigneten Konzentrationseinheit gemessen werden.

Tabelle 1 – Umrechnungsfaktoren für Silber-Konzentrationseinheiten

mol/L	mg/L Silber (Ag ⁺)
1.0	107900
10 ⁻¹	10790
10 ⁻²	1079
10 ⁻³	107.9
9.27 x 10 ⁻⁶	1

Tabelle 2 – Umrechnungsfaktoren für Sulfid-Konzentrationseinheiten

mol/L	mg/L Sulfid (S ²⁻)
1.0	32060
10 ⁻¹	3206
10 ⁻²	320.6
10 ⁻³	32.06
3,12 x 10 ⁻⁵	1

- Rühren Sie alle Standards und Proben mit einer einheitlichen Geschwindigkeit. Legen Sie isolierendes Material, z. B. Styropor oder Pappe, zwischen die Rührerplatte und das Becherglas, um Messfehler durch Wärmeübertragung auf die Probe zu verhindern.
- Verwenden Sie für die Kalibrierung immer frische Standards.
- Zwischen den Messungen die Elektrode immer mit destilliertem Wasser abspülen und schütteln, um das Wasser zu entfernen und das Übertragen von Probe zu vermeiden. Die sensitive Membran nicht abwischen oder abreiben.
- Um präzise Messungen zu erhalten, sollten Sie warten, bis alle Standards und Proben dieselbe Temperatur erreicht haben.

- Verifizieren Sie die Kalibrierung der Elektrode nach jeweils zwei Stunden, indem Sie diese in einen frischen Teil des Kalibrierungsstandards mit der geringsten Konzentration stellen. Wenn sich der Wert für Silbermessungen um mehr als 2% bzw. der Wert für Sulfidmessungen um mehr als 4% geändert hat, muss die Elektrode neu kalibriert werden.
- Nach Eintauchen der Elektrode in eine Lösung die sensitive Membran auf Luftblasen prüfen. Eventuelle Luftblasen durch Wiedereintauchen der Elektrode in die Lösung entfernen.
- Für Proben mit hoher Ionenstärke müssen Standardlösungen mit einer der Probe ähnlichen Zusammensetzung hergestellt werden.
- Konzentrierte Proben (mehr als 1 mol/L Silber oder Sulfid) sollten vor der Messung verdünnt werden.
- Während der Messungen muss die Einfüllöffnung offen sein, um ein gleichmässiges Ausfliessen der Referenzelektrolyt Lösung zu gewährleisten.
- Wenn die Elektrode für schmutzige oder hochviskose Proben verwendet wird oder wenn die Elektrode nur noch träge anspricht, die Elektrode vollständig leeren und das Membranmodul anschliessend mit destilliertem Wasser gut abspülen. Entfernen Sie jegliches Wasser aus der Elektrode und füllen Sie diese wieder mit frischer Elektrolytlösung auf. Drücken Sie den Elektrodenkopf nach unten, bis einige Tropfen der Elektrolytlösung aus der Elektrode austreten, und füllen Sie die Elektrode dann bis zur Einfüllöffnung mit Elektrolytlösung auf.
- Beginnen Sie die Kalibrierung oder Messung mit der Standardlösung oder Probe der niedrigsten Konzentration.

Lagerung und Pflege der Elektrode

Lagerung und Aufbewahrung der Elektrode

Zur Aufbewahrung zwischen Messungen und zur Aufbewahrung von bis zu einer Woche die Elektrode in destilliertes Wasser mit einigen Tropfen Elektrolytlösung stellen. Die Elektrolytlösung in der Elektrode darf nicht verdunsten, da sie sonst auskristallisiert.

Wird die Elektrode länger als eine Woche gelagert, entleeren Sie die Elektrode und spülen Sie die Referenzkammer gut mit destilliertem Wasser. Stülpen Sie die Schutzkappe über die Membran und lagern Sie die Elektrode trocken.

Polieren der sensitiven Membran

Die Festkörpermembran kann nach einiger Zeit Verschleisserscheinungen aufweisen, was bei Proben mit niedriger Konzentration Driften, schlechte Reproduzierbarkeit und schlechtes Ansprechverhalten zur Folge hat. Die Elektrode kann durch Polieren der sensitiven Membran mithilfe von Polierstreifen wiederhergestellt werden. Der Polierstreifen kann auch eingesetzt werden, wenn die sensitive Membran verätzt oder chemisch vergiftet ist.

1. Schneiden Sie vom Polierstreifen ein 2.5 cm langes Stück ab.
2. Halten Sie die Elektrode mit der sensitiven Membran nach oben.
3. Geben Sie einige Tropfen destilliertes Wasser auf die sensitive Membran.
4. Drücken Sie den Polierstreifen – matte Seite nach unten – leicht mit dem Finger auf die sensitive Membran und drehen Sie die Elektrode gleichzeitig ca. 30 Sekunden lang.
6. Spülen Sie die Elektrode mit destilliertem Wasser ab und konditionieren Sie diese dann ca. zwei Minuten lang in einer 1 mg/L oder 10^{-5} mol/L Silber Standardlösung.

Spülen der Elektrode

Wenn der Bereich zwischen Elektrodenschicht und Membrankonus durch Probensubstanz oder Niederschlag verstopft wird, diesen Bereich mit Elektrolytlösung oder destilliertem Wasser gut spülen.

1. Drücken Sie mit dem Daumen den Elektrodenkopf nach unten, um die gesamte Elektrolytlösung aus der Elektrode zu entfernen.
2. Füllen Sie die Elektrode mit destilliertem Wasser und drücken Sie den Kopf so lange nach unten, bis sich in der Kammer kein Wasser mehr befindet. Wiederholen Sie diesen Vorgang, bis die gesamte Probensubstanz bzw. der Niederschlag aus der Elektrode entfernt ist.
3. Füllen Sie die Elektrode bis zur Einfüllöffnung mit frischer Elektrolytlösung auf. Drücken Sie mit dem Daumen auf den Elektrodenkopf, bis einige Tropfen der Elektrolytlösung aus der Elektrode austreten. Füllen Sie nun die Elektrode bis zur Einfüllöffnung wieder mit frischer Elektrolytlösung auf.

Die Elektrode zerlegen und wieder zusammenbauen

Hinweis: Normalerweise muss die Elektrode nicht zerlegt werden. Dies sollte nur durchgeführt werden, wenn eine gründliche Reinigung erforderlich ist.

1. Drehen Sie die Elektrode, so dass die Elektrolytlösung den O-Ring am Elektrodenschaft befeuchtet. Drücken Sie mit dem Daumen den Elektrodenkopf nach unten, um die Elektrode zu entleeren.
2. Schrauben Sie den Elektrodenkopf ab. Den Kopf und die Feder am Elektrodenkabel nach unten schieben.
3. Halten Sie den Elektrodenschaft und schieben Sie den Innenstab behutsam durch den Schaff. Schieben Sie den Schaff am Elektrodenkabel nach unten, bis er den Innenstab nicht mehr bedeckt.
4. Fassen Sie den Membrankonus mit einem sauberen, fusselfreien Tuch und ziehen Sie den Innenstab mit einer vorsichtigen Drehbewegung aus dem Schaff. Achten Sie dabei darauf, dass Sie den Referenzkontakt über dem Konus nicht berühren. Spülen Sie den Innenstab sowie den Elektrodenschaft gut mit destilliertem Wasser ab. Lassen Sie die zerlegte Elektrode an der Luft trocknen.
5. Befeuchten Sie den O-Ring am Elektrodenkörper mit einem Tropfen Elektrolytlösung. Halten Sie das Elektrodenkabel und schieben Sie Schaff, Feder und Kopf über den Innenstab.
6. Schrauben Sie nun den Kopf behutsam auf die Elektrode, ohne dabei die sensitive Membran zu berühren. Halten Sie gleichzeitig das Kabel unter Zugspannung. Ziehen Sie den Kopf bis zum Anschlag an, ohne ihn zu überdrehen.

Serielle Verdünnung

Die serielle Verdünnung ist die beste Methode zur Herstellung von Standardlösungen. Serielle Verdünnung bedeutet, aus einer Standardlösung hoher Konzentration durch mehrmaliges Verdünnen Standardlösungen geringerer Konzentrationen herzustellen. Die Verdünnungsreihe wird fortgesetzt, bis alle benötigten Standardlösungen vorliegen.

1. **Zur Herstellung einer 100 mg/L Silber Standardlösung** – 10 mL der 1000 mg/L Standardlösung in einen 100 mL Messkolben pipettieren. Bis zur Markierung mit deionisiertem Wasser auffüllen und gut mischen.
2. **Zur Herstellung einer 10 mg/L Silber Standardlösung** – 10 mL der 100 mg/L Standardlösung in einen 100 mL Messkolben pipettieren. Bis zur Markierung mit deionisiertem Wasser auffüllen und gut mischen.
3. **Zur Herstellung einer 1 mg/L Silber Standardlösung** – 10 mL der 10 mg/L Standardlösung in einen 100 mL Messkolben pipettieren. Bis zur Markierung mit deionisiertem Wasser auffüllen und gut mischen.

Verwenden Sie zur Herstellung von Standards mit anderer Konzentration folgende Formel:

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2$$

C_1 = Konzentration der Standardlösung vor der Verdünnung

V_1 = Volumen der Standardlösung vor der Verdünnung

C_2 = Konzentration der Standardlösung nach der Verdünnung

V_2 = Volumen der Standardlösung nach der Verdünnung

Beispiel: 100 mL einer 1 mg/L Silber Standardlösung aus einer 100 mg/L Silber Standardlösung herstellen:

C_1 = 100 mg/L Silber

V_1 = Unbekannt

C_2 = 1 mg/L Silber

V_2 = 100 mL

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

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

Zur Herstellung der 1 mg/L Silber Standardlösung 1 mL der 100 mg/L Standardlösung in einen 100 mL Messkolben pipettieren. Bis zur Markierung mit deionisiertem Wasser auffüllen und gut mischen.

4. Analyseverfahren

Dem Analytiker stehen unterschiedliche Analyseverfahren zur Verfügung. Im folgenden Abschnitt werden diese Verfahren beschrieben.

Die **Direktmessung** ist ein einfaches Verfahren zur Messung einer grossen Anzahl von Proben. Für jede Probe ist nur eine Messung erforderlich. Kalibriert wird mit verschiedenen Standards. Die Konzentration der Proben wird durch Vergleich mit den Standards bestimmt. Um zu gewährleisten, dass Proben und Standards eine ähnliche Ionenstärke haben, wird beiden ISA-Lösung zugegeben.

Die **Messung bei niedrigen Konzentrationen** ist ähnlich wie die Direktmessung. Dieses Verfahren wird für Proben empfohlen, deren erwartete Konzentration weniger als 4.6×10^{-6} mol/L oder 0.5 mg/L Silber beträgt. Hierfür wird mindestens eine 3-Punkt Kalibrierung empfohlen, weil sich die Elektrode in diesem Konzentrationsbereich nicht-linear verhält. Für die Herstellung von Kalibrierstandards für niedrige Konzentrationen müssen bestimmte Bedingungen eingehalten werden.

Inkrementelle Verfahren können sehr nützlich sein, da keine Kalibrierung erforderlich ist. Nachfolgend werden die verschiedenen inkrementellen Verfahren erläutert. Sie können eingesetzt werden, wenn die Gesamtkonzentration eines bestimmten Ions in Anwesenheit eines grossen Überschusses (50- bis 100-fach) an Komplexbildnern gemessen werden soll. Wie bei der Direktmessung kann hier eine beliebige Konzentrationseinheit gewählt werden.

- Die **Standardaddition** eignet sich zur Messung verdünnter Proben, zur Überprüfung der Ergebnisse der Direktmessung (wenn keine Komplexbildner vorhanden sind) oder zur Messung der Gesamtkonzentration eines Ions in Anwesenheit eines Überschusses an Komplexbildnern. Die Elektrode wird in die Probe eingetaucht und eine bekannte Menge der entsprechenden Standardlösung wird zur Probe hinzugegeben. Anhand der Änderung des Potentials nach der Zugabe wird die ursprüngliche Konzentration der Probe bestimmt.
- Die **Standardsubtraktion** eignet sich als Kurzversion einer Titration oder zur Messung von Komponenten, für die keine stabilen Standards vorhanden sind. Hierbei muss das stöchiometrische Verhältnis zwischen Standard und Probe bekannt sein. Bei der Standardsubtraktion wird eine Elektrode verwendet, welche die Probenkomponente selektiv misst. Vorausset-

zung sind stabile Standards einer Komponente, die mit der Probe in einer bekannten stöchiometrischen Reaktion vollständig reagiert.

- Die **Analataddition** wird oft für die Messung löslicher Festproben, hoch viskoser Proben und kleiner oder hoch konzentrierter Proben verwendet, um die Effekte komplexer Probenmatriizes oder die Effekte unterschiedlicher Probertemperaturen zu verringern. Dieses Verfahren eignet sich nicht für verdünnte oder niedrig konzentrierte Proben. Die Gesamtkonzentration wird auch bei Anwesenheit von Komplexbildnern gemessen. Die Elektrode wird in eine Standardlösung eingetaucht, welche das zu messende Ion enthält. Anschliessend wird ein Teil der Probe zum Standard hinzugegeben. Die ursprüngliche Konzentration der Probe wird anhand der Änderung des Potentials nach der Zugabe bestimmt.
- Die **Analatsubtraktion** wird zur Messung von Ionen verwendet, für die keine ionenselektiven Elektroden verfügbar sind. Die Elektrode wird in eine Reagenzlösung mit einer Komponente getaucht, welche die Elektrode bestimmen kann und welche mit der Probe reagiert. Das Verfahren eignet sich für kleine Probenmengen, für Proben, bei denen stabile Standardlösungen nur schwer herzustellen sind oder für sehr viskose oder sehr konzentrierte Proben. Das Verfahren eignet sich nicht für stark verdünnte Proben. Ausserdem muss das stöchiometrische Verhältnis zwischen Standard und Probe bekannt sein.

Titrationen sind quantitative analytische Verfahren zur Messung der Konzentration einer Komponente, wobei ein Reagenz (Titriermittel), das mit der Probenkomponente reagiert, inkrementweise zugegeben wird. Für die Äquivalenzpunkt titration können sensitive Elektroden verwendet werden. Ionenselektive Elektroden eignen sich zur Äquivalenzpunkt titration, da sie von der Farbe der Probe oder Trübungen nicht beeinflusst werden. Titrationen sind etwa 10-mal genauer als Direktmessungen.

Die **Indikatortitration** eignet sich zur Messung von Ionenarten, für die keine ionenspezifischen Elektroden verfügbar sind. Bei diesem Verfahren messen die Elektroden ein Reagenz, das der Probe vor der Titration zugegeben wurde. Die Kupfer(II)-Elektrode kann für Indikatortitrationen vieler unterschiedlicher Metallionen verwendet werden.

Silber-Analyseverfahren

Typische Kalibrierkurve bei der Direktmessung

Bei der Direktmessung wird entweder direkt im Messgerät oder manuell auf halblogarithmischem Papier eine Kalibrierkurve erstellt. Die Elektrodenpotentiale der Standardlösungen werden gemessen und auf der linearen Achse gegen deren Konzentrationen auf der logarithmischen Achse aufgetragen. Im linearen Bereich der Elektrode werden für die Erstellung der Kalibrierkurve nur zwei Standards benötigt. Im nicht-linearen Bereich sind mehr Punkte erforderlich. Die hier beschriebenen Verfahren zur Direktmessung gelten für Konzentrationen im linearen Bereich der Elektrode. Verfahren zur Direktmessung bei niedrigen Konzentrationen finden Sie im nächsten Abschnitt, in dem Messungen im nicht-linearen Bereich erläutert werden.

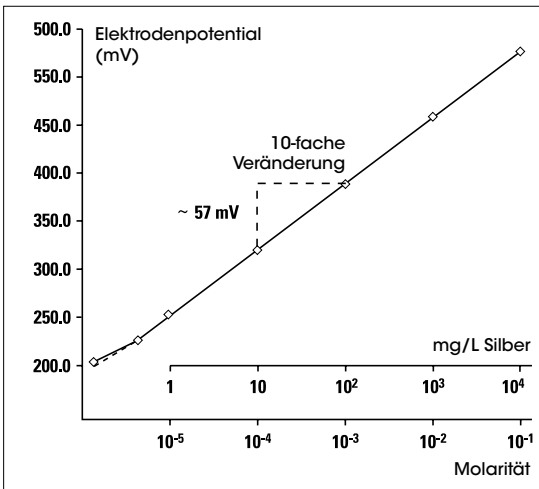


Abbildung 2 – Typische Direktkalibrierkurve

Direktmessung - Überblick

Das folgende Verfahren wird für Messungen von mittleren und hohen Konzentrationen empfohlen. Alle Proben müssen im linearen Bereich der Elektrode liegen - grösser als 0.5 mg/L Silber (4.6×10^{-6} mol/L AgNO_3). Für die Kalibrierung genügen zwei Punkte, es können jedoch auch mehr Punkte verwendet werden. Wenn ein Ionenmeter verwendet wird, können die Probenkonzentrationen direkt am Messgerät abgelesen werden. Wird ein

mV-Messgerät benutzt, kann auf halblogarithmischem Millimeterpapier eine Kalibrierkurve erstellt werden, oder es kann mithilfe eines Tabellenkalkulations- oder Grafikprogramms eine lineare Regression (gegen logarithmische Konzentrationswerte) durchgeführt werden.

Hinweise zur Kalibrierung

- Die Konzentrationen der Standardlösungen sollten am oberen und unteren Ende des erwarteten Probenkonzentrationsbereichs liegen.
- Immer 2 mL ISA-Lösung pro 100 mL Standard- oder Probe zugeben.
- Messen Sie bei der Kalibrierung zuerst den Standard mit der niedrigsten Konzentration und gehen Sie dann schrittweise zur höchsten Konzentration.

Vorbereitung der Direktmessung

1. Bereiten Sie die Elektrode gemäss Abschnitt **Elektrodenvorbereitung** vor
2. Schliessen Sie die Elektrode an das Messgerät an.
3. Stellen Sie mindestens zwei Standardlösungen her, die am oberen und unteren Ende des erwarteten Probenbereichs liegen, und deren Konzentrationen sich um den Faktor Zehn unterscheiden. Eine Anleitung für die Herstellung der Standards finden Sie im Abschnitt **Serielle Verdünnung**. Alle Standardlösungen sollten die gleiche Temperatur wie die Proben haben. Informationen über die Temperaturabhängigkeit der Elektrodenfunktion finden Sie im Abschnitt **Temperatureffekte**.

Bewahren Sie alle silberhaltigen Proben und -standards an einem lichtgeschützten Ort auf.

Direktmessung mit einem Messgerät, das über einen Ionen-Modus verfügt

Hinweis: Weitere Informationen finden Sie im Benutzerhandbuch des Messgeräts.

1. Geben Sie 100 mL der Standardlösung der geringeren Konzentration und 2 mL der ISA-Lösung in ein 150 mL Becherglas und rühren Sie die Lösung gut.
2. Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen, trockentupfen und in das Becherglas mit der Standardlösung der geringeren Konzentration stellen. Warten Sie, bis sich die Messung stabilisiert hat und beendet ist.
3. Geben Sie 100 mL der Standardlösung der höheren Konzentration und 2 mL der ISA-Lösung in ein zweites 150 mL Becherglas und rühren Sie die Lösung gut.
4. Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen, trockentupfen und in das Becherglas mit der Standardlösung der höheren Konzentration stellen. Warten Sie, bis sich die Messung stabilisiert hat und beendet ist.
5. Notieren Sie den Wert der erhaltenen Steilheit. Wenn die Temperatur der Standards zwischen 20 und 25 °C liegt, sollte die Steilheit -54 bis -60 mV betragen.
6. Geben Sie 100 mL der Probe und 2 mL der ISA-Lösung in ein sauberes 150 mL Becherglas und rühren Sie die Lösung gut.
7. Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen, trockentupfen und in die Probe stellen. Warten Sie, bis sich die Messung stabilisiert hat und beendet ist. Die Konzentration der Probe wird am Messgerät angezeigt.

Hinweis: Es können auch kleinere Volumina der Lösungen verwendet werden, wenn das Verhältnis von Standard oder Probe zu ISA-Lösung nicht geändert wird.

Direktmessung mit einem Messgerät, das über einen Millivolt-Modus verfügt

1. Stellen Sie das Messgerät auf mV-Messbetrieb ein.
2. Messen Sie 100 mL der Standardlösung der geringeren Konzentration und 2 mL der ISA-Lösung ab und geben Sie die Lösungen in ein 150 mL Becherglas. Die Lösung gut rühren.
3. Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen, trockentupfen und in das Becherglas mit der Standardlösung der geringeren Konzentration stellen. Notieren Sie den mV-Wert und die zugehörige Konzentration des Standards, sobald eine stabile Messung angezeigt wird.
4. Messen Sie 100 mL der Standardlösung der höheren Konzentration und 2 mL der ISA-Lösung ab und geben Sie die Lösungen in ein zweites 150 mL Becherglas. Die Lösung gut rühren.
5. Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen, trockentupfen und in das Becherglas mit der Standardlösung der höheren Konzentration stellen. Notieren Sie den mV-Wert und die zugehörige Konzentration des Standards, sobald eine stabile Messung angezeigt wird.
6. Erstellen Sie auf halblogarithmischem Millimeterpapier eine Kalibrierkurve, indem Sie auf der linearen Achse die Millivolt-Werte und auf der logarithmischen Achse die Konzentrationswerte der Standardlösungen auftragen.
7. Messen Sie 100 mL der Probe und 2 mL der ISA-Lösung ab und geben Sie die Lösungen in ein sauberes 150 mL Becherglas. Die Lösung gut rühren.
8. Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen, trockentupfen und in die Probe stellen. Sobald die Messung stabil ist, den mV-Wert notieren.
9. Bestimmen Sie anhand der in Schritt 6 erstellten Kalibrierkurve die unbekannte Konzentration der Probe.

Hinweis: Es können auch kleinere Volumina der Lösungen verwendet werden, wenn das Verhältnis von Standard oder Probe zu ISA-Lösung nicht geändert wird.

Beispiel: Bei 50 mL Standardlösung oder Probe muss 1 mL ISA-Lösung zugegeben werden.

Messung bei niedrigen Konzentrationen

Dieses Verfahren eignet sich für Lösungen mit einer Silber-Konzentration unter 0.5 mg/L Silber (4.6×10^{-6} mol/L Silber). Falls die Lösung neben einem niedrigen Silbergehalt eine hohe Gesamtionenstärke aufweist, sollte eine Kalibrierlösung mit einer ähnlichen Zusammensetzung wie die Probe erstellt werden.

Um genaue Ergebnisse zu erzielen, müssen folgende Bedingungen erfüllt sein:

- Erstellen Sie mindestens drei Kalibrierstandards, welche die erwartete Probenkonzentration einschliessen.
- Für Standardlösungen und Proben immer gering konzentrierte ISA-Lösung verwenden.
- Für Messungen niedriger Silber-Konzentrationen sind Laborgefäße aus Kunststoff verwenden.
- Lassen Sie der Elektrode genügend Zeit, sich zu stabilisieren. Messungen niedriger Konzentrationen benötigen längere Ansprechzeiten.
- Rühren Sie alle Standards und Proben mit einer einheitlichen Geschwindigkeit.

Vorbereitung der Messung niedriger Konzentrationen

1. Bereiten Sie die Elektrode gemäss Abschnitt **Elektrodenvorbereitung** vor.
2. Schliessen Sie die Elektrode an das Messgerät an. Schalten Sie das Messgerät in den mV-Modus.
3. Stellen Sie die gering konzentrierte ISA-Lösung her, indem Sie 20 mL der ISA-Lösung in einen 100 mL Messkolben pipettieren und mit destilliertem Wasser bis zur Markierung auffüllen. Verwenden Sie gering konzentrierte ISA-Lösung nur zur Messung niedriger Konzentrationen.
4. Wählen Sie eine Standardlösung. Verwenden Sie entweder einen 10 mg/L Silberstandard oder einen 10^{-4} mol/L Silberstandard.

Kalibrierung und Messung niedriger Konzentrationen

1. Messen Sie 100 mL destilliertes Wasser und 1 mL gering konzentrierter ISA-Lösung ab und geben Sie die Lösungen in ein 150 mL Becherglas.
2. Spülen Sie die Elektrode mit destilliertem Wasser ab und stellen Sie sie in das Becherglas. Die Lösung gut rühren.
3. Geben Sie Inkremente ein Gemisch von 10 mg/L oder 10^{-4} mol/L Silberstandards und gering konzentrierte ISA-Lösung in das Becherglas. Befolgen Sie hierbei die in **Tabelle 3** aufgeführten Schritte. Notieren Sie nach jedem Inkrementschritt die Millivolt-Messung, nachdem sie sich stabilisiert hat.
4. Tragen Sie auf halblogarithmischem Millimeterpapier die Konzentration (logarithmische Achse) gegen das Potential in Millivolt auf (lineare Achse). Erstellen Sie jeden Tag eine neue Kalibrierkurve und verwenden Sie hierfür frische Standardlösungen.
5. Messen Sie 100 mL der Probe und 1 mL der gering konzentrierten ISA-Lösung ab und geben Sie die Lösungen in ein sauberes 150 mL Becherglas. Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen, trockentupfen und in die Probe stellen.
6. Die Lösung gut rühren. Sobald die Messung stabil ist, den mV-Wert notieren.
7. Bestimmen Sie in der Kalibrierkurve für Messungen bei niedrigen Konzentrationen die Probenkonzentration, die dem gemessenen Potential entspricht.

Tabelle 3 – Kalibrierkurve für Messungen bei niedrigen Konzentrationen: Zugaben von 10 mg/L oder 10^{-4} mol/L Silber Standardlösung (mit gering konz. ISA-Lösung) zu 100 mL destilliertem Wasser und 1 mL gering konzentrierter ISA-Lösung

Schritt	Pipettengröße	Zugegebenes Volumen	Konzentration mg/L	Konzentration mol/L
1	1 mL	0,1 mL	0,01	$1,0 \times 10^{-7}$
2	1 mL	0,3 mL	0,04	$4,0 \times 10^{-7}$
3	1 mL	0,6 mL	0,10	$1,0 \times 10^{-6}$
4	2 mL	2,0 mL	0,30	$3,0 \times 10^{-6}$

Standardaddition

Die Standardaddition ist ein einfaches Verfahren zur Messung von Proben im linearen Bereich der Elektrode (mehr als 0.5 mg/L Silber), da keine Kalibrierkurve erforderlich ist. Sie kann verwendet werden, um die Ergebnisse einer Direktmessung zu verifizieren oder um die Gesamtkonzentration eines Ions bei grossem Überschuss an Komplexbildnern zu messen. Das Potential der Probe wird vor und nach Zugabe der Standardlösung gemessen.

Um genaue Ergebnisse zu erzielen, müssen folgende Bedingungen erfüllt sein:

- Die Konzentration sollte sich nach der Zugabe annähernd verdoppeln.
- Die Konzentration der Probe sollte innerhalb des Faktors Drei bekannt sein.
- Es sollte entweder kein Komplexbildner oder aber ein grosser Überschuss an Komplexbildnern vorhanden sein.
- Das Verhältnis von nicht komplexiertem Ion zu komplexiertem Ion darf durch die Zugabe des Standards nicht geändert werden.
- Alle Proben und Standardlösungen sollten die gleiche Temperatur haben. Bei doppelter oder mehrfacher Zugabe bekannter Mengen sollte die letzte Zugabe das 10- bis 100-fache der Probenkonzentration ergeben.
- Geben Sie vor der Analyse 2 mL ISA-Lösung pro 100 mL Probenlösung zu.

Vorbereitung der Standardaddition

1. Bereiten Sie die Elektrode gemäss Abschnitt **Elektrodenvorbereitung** vor.
2. Schliessen Sie die Elektrode an das Messgerät an.
3. Stellen Sie eine Standardlösung her, durch welche die Silber-Konzentration der Probe nach der Zugabe verdoppelt wird. Gehen Sie entsprechend den Angaben in **Tabelle 4** vor.
4. Bestimmen sie die Steilheit der Elektrode gemäss dem im Abschnitt **Überprüfung der Elektrodenfunktion (Steilheit)** aufgeführten Verfahren.
5. Spülen Sie die Elektrode mit destilliertem Wasser ab.

Tabelle 4 – Anleitung für Standardaddition

Volumen der Zugabe	Konzentration des Standards
1 mL	100-fache Probenkonzentration
5 mL	20-fache Probenkonzentration
10 mL*	10-fache Probenkonzentration

* Für die meisten Anwendungen das am besten geeignete Volumen

Standardaddition mit einem Messgerät, das über die Funktion Standardaddition verfügt

Hinweis: Weitere Informationen finden Sie im Benutzerhandbuch des Messgeräts.

1. Schalten Sie das Messgerät in die Funktion Standardaddition.
2. Messen Sie 100 mL der Probe und 2 mL der ISA-Lösung ab und geben Sie die Lösungen in ein Becherglas. Spülen Sie die Elektrode mit destilliertem Wasser ab und stellen Sie sie in die Probe. Die Lösung gut rühren.
3. Warten Sie, bis sich die Messung stabilisiert hat.
4. Pipettieren Sie die vorgeschriebene Menge an Standardlösung in das Becherglas. Die Lösung gut rühren.
5. Nachdem die Messung stabil ist, die Probenkonzentration notieren.

Standardaddition mit einem Messgerät, das über einen Millivolt-Modus verfügt

1. Schalten Sie das Messgerät in den relativen mV-Modus. Wenn das Gerät über keinen relativen Millivolt-Modus verfügt, den Millivolt-Modus verwenden.
2. Messen Sie 100 mL der Probe und 2 mL der ISA-Lösung ab und geben Sie die Lösungen in ein 150 mL Becherglas. Die Lösung gut rühren.
3. Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen, trockentupfen und in das Becherglas stellen. Sobald die Messung stabil ist, die Messgeräteanzeige auf 0.0 mV einstellen. Wenn die Anzeige nicht auf 0.0 mV eingestellt werden kann, den aktuellen mV-Wert notieren.
4. Pipettieren Sie die vorgeschriebene Menge an Standardlösung in das Becherglas. Die Lösung gut rühren.
5. Sobald die Messung stabil ist, den mV-Wert notieren. Wenn das Messgerät in Schritt 3 nicht auf 0.0 mV eingestellt werden konnte, die erste Messung von der zweiten Messung subtrahieren, um ΔE zu erhalten.
6. Suchen Sie in **Tabelle 5** den Wert Q, welcher der Potentialänderung ΔE entspricht. Um die ursprüngliche Probenkonzentration zu bestimmen, Q mit der Konzentration der zugegebenen Standardlösung multiplizieren:

$$C_{\text{Probe}} = Q * C_{\text{Standard}}$$

wobei

C_{Standard} = Konzentration des Standards

C_{Probe} = Konzentration der Probe

Q = Wert aus **Tabelle 5**

Die Tabelle der Q-Werte wurde für eine Volumenänderung von 10% berechnet. Mithilfe der folgenden Gleichung kann Q für unterschiedliche Steilheiten und Volumenänderungen berechnet werden.

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

wobei

Q = Wert aus **Tabelle 5**

ΔE = $E_2 - E_1$

S = Steilheit der Elektrode

p = Volumen des Standards / Volumen von Probe und ISA-Lösung

r = Volumen von Probe und ISA-Lösung / Volumen der Probe

Tabelle 5 – Q-Werte für eine Volumenänderung von 10%, Steilheiten
(in Spaltenüberschrift) in Einheiten von mV/Dekade

ΔE	Q Konzentrationsverhältnis nach Steilheit			
	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 Konzentrationsverhältnis nach Steilheit			
	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

Chlorid-Titration niedriger Konzentrationen

Mit der Silber/Sulfid-Elektrode kann der Äquivalenzpunkt bei Titrationen von silberhaltigen Proben mit einem Halogenidstandard und von Halogenidproben mit einem Silberstandard genau bestimmt werden. Ein Beispiel für diese Art der Messung ist die Chlorid-Titration niedriger Konzentrationen. Bei sorgfältiger Arbeitsweise können Titrationen mit einer Genauigkeit von bis zu $\pm 0.1\%$ der gesamten Chlorid-Konzentration der Probe durchgeführt werden.

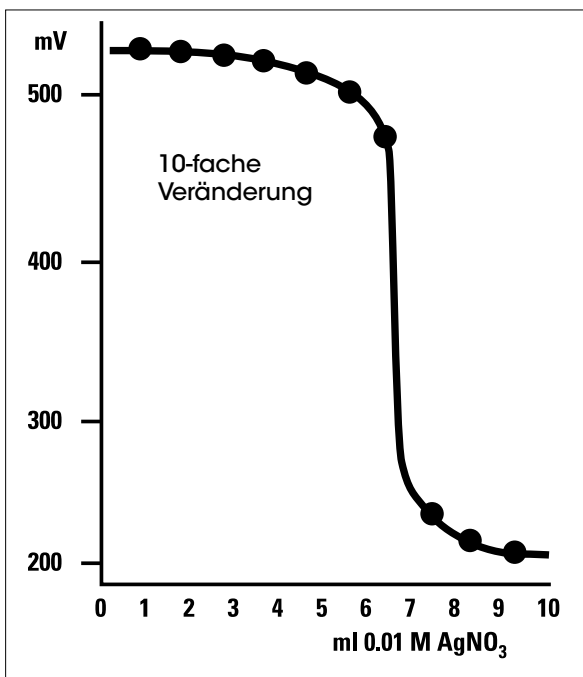


Abbildung 3 – Typische Titration von 25 mL einer 0.001 mol/L Chloridprobe (vor Verdünnung) mit 0.01 mol/L AgNO₃

Vorbereitung der Chlorid-Titration niedriger Konzentrationen

1. Bereiten Sie die Elektrode gemäss Abschnitt **Elektroden-vorbereitung** vor.
2. Schliessen Sie die Elektrode an den mV-Sensoreingang des Messgeräts an.
3. Stellen Sie eine Titrierlösung her, welche die 10- bis 20-fache Konzentration der Probe hat. Verdünnen Sie hierfür die 0.1 mol/L Silber Standardlösung.

Chlorid-Titration

1. Geben sie 50 mL der Probe in ein 150 mL Becherglas. Stellen Sie die Elektrode in die Probe und rühren Sie die Lösung gut.
2. Führen Sie eine Äquivalenzpunkttitration durch und verwenden Sie hierbei ein EQP-Methodentemplat, das in den Tx Excellence- und G20 Compact-Titratoren gespeichert ist. Der Äquivalenzpunkt einer Titration ist der Punkt mit der grössten Steigung (Wendepunkt).
Siehe **Abbildung 3**.
3. Die Konzentration der Probe wird mit folgender Gleichung berechnet:

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

wobei

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

$$\text{VEQ} = \text{Volumen am EQP}$$

$$c = \text{Nennkonzentration des Silber-Titriermittels}$$

$$\text{TITER} = \text{Titer des Silber-Titriermittels}$$

$$C = 1/z, z=1 \text{ (Äquivalenzzahl des Silber-Titriermittels)}$$

$$m = \text{Volumen der Probe}$$

Cyanid-Indikatortitration bei niedrigen Konzentrationen

Die Silber/Sulfid-Elektrode kann für Cyanidbestimmungen bis zu einer Konzentration von 0.03 mg/L CN^- verwendet werden. Als Indikator wird eine kleine Menge $\text{KAg}(\text{CN})_2$ zugesetzt. Das $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ dissoziiert zu Silber- und Cyanidionen. Die Elektrode misst die Silber-Konzentration. Der Dissoziationsgrad ist abhängig von der Konzentration des freien Cyanids, so dass die Bestimmung der Silber-Konzentration ein indirektes Mass der Cyanidkonzentration ist. Die Anwesenheit von Sulfid stört dieses Verfahren, doch kann dieses durch Ausfällung mit Cadmium entfernt werden. Cyanid, das in Komplexen mit Kupfer, Nickel, Kobalt oder Eisen gebunden ist, kann mit diesem Verfahren nicht direkt bestimmt werden. Diese Komplexe können durch Destillation nach dem ASTM-Verfahren D 2036, Abschnitt 12.2, zerstört werden.

Vorbereitung der Cyanid-Indikatortitration bei niedrigen Konzentrationen

1. Bereiten Sie die Elektrode gemäss Abschnitt **Elektrodenvorbereitung** vor.

2. Schliessen Sie die Elektrode an das Messgerät an.

3. Stellen Sie folgende Lösungen her:

Ethylendiamin – wasserfrei (Reinheit 98% oder höher) zur Entfernung von Formaldehyd.

Titriermittel Silbernitrat ($1 \text{ mL} = 1 \text{ mg CN}^-$) – Zerstossen Sie ca. 5 g Silbernitratkristalle (AgNO_3) und trocknen Sie diese 1 Stunde bei 150°C . Geben Sie 3.265 g des getrockneten Silbernitrats in einen 1 L Messkolben, füllen Sie bis zur Markierung mit destilliertem Wasser auf und mischen Sie die Lösung gut.

Verdünnungsmittel NaOH (zur Verdünnung von Cyanid Standardlösungen) – Geben Sie 25 g Natriumhydroxid (NaOH) in einen 1 L Messkolben, füllen Sie bis zur Markierung mit destilliertem Wasser auf und mischen Sie die Lösung gut.

Kaliumdicyanoargentat [$\text{KAg}(\text{CN})_2$] – Analysenrein oder gleichwertig, erhältlich bei Lieferanten von Galvanikchemikalien.

Indikator/Puffer – Geben Sie 33 g von analysenreinem Dinatriumhydrogenphosphat ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) und 80 mL destilliertes Wasser in einen 100 mL Messkolben. Die Lösung 30 Minuten lang rühren. Geben Sie 2.2 g Natriumhydroxid (NaOH), 0.1 g Kaliumdicyanoar-

gentat $[\text{KAg}(\text{CN})_2]$ und 3.4 mL Ethylendiamin in einen Kolben und lösen Sie die Feststoffe, indem Sie die Lösung gut mischen. Bis zur Markierung mit destilliertem Wasser auffüllen und die Lösung gut mischen. Prüfen Sie, ob die Lösung Niederschlag aufweist. Wenn dies der Fall ist, entsorgen Sie die Lösung.

Kaliumcyanid (1000 mg/L Stammlösung, 1 mL = ca. 1 mg CN^-) – Lösen Sie ca. 2 g Natriumhydroxid (NaOH) und 2.51 g Kaliumcyanid (KCN) in 1 L destilliertem Wasser.

Achtung: KCN ist hochgiftig. Kontakt oder Einatmen vermeiden.

Einstellen der KCN Stammlösung

1. Stellen Sie die KCN Stammlösung durch Titration mit dem Silbernitrat-Titriermittel ein. Pipettieren Sie 20 mL KCN Stammlösung in ein 150 mL Becherglas. Stellen Sie die Silber/Sulfid-Elektrode in die Lösung und rühren Sie die Lösung behutsam.
2. Führen Sie eine Äquivalenzpunkt titration (EQP) durch und verwenden Sie hierfür ein EQP-Methodentemplat, das in den Tx Excellence- und G20 Compact-Titratoren gespeichert ist. Der Äquivalenzpunkt einer Titration ist der Punkt der grössten Steigung. Das Volumen an diesem Punkt wird als VEQ abgekürzt.
3. Stellen Sie eine Blindlösung her, indem Sie 2 g NaOH in 1 L destilliertem Wasser lösen. Titrieren Sie 20 mL der Blindlösung und verwenden Sie hierbei das Methodentemplat 'Blindwert mit EQP', das in den Tx Excellence- und G20 Compact-Titratoren gespeichert ist. Das Resultat wird als Blindwert in den Einstellungen des entsprechenden Titrators gespeichert.
4. Berechnen Sie die Cyanid-Konzentration der Stammlösung wie folgt:

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

wobei

- A = VEQ in mL aus der Titration der Cyanidlösung
- B = Blindwert in mL aus der Titration der Blindlösung
- C = mL der für die Titration verwendeten Cyanid-Stammlösung

5. Stellen Sie die Stammlösung jede Woche neu ein, da die Lösung nicht titerstabil ist.

6. Stellen Sie täglich eine 100 mg/L Cyanid Standardlösung her, indem Sie die Stammlösung mit dem NaOH-Verdünnungsmittel verdünnen. Zur Herstellung der 100 mg/L Lösung ein Volumen V in einen 100 mL Messkolben pipettieren. Das Volumen V wird nach folgender Formel berechnet, wobei D gleich der Konzentration (mg/L) der Cyanid-Stammlösung ist.

$$V = 10000 / D$$

7. Stellen Sie die 10 mg/L und 1 mg/L Standardlösungen jeden Tag durch serielle Verdünnung mit dem NaOH-Verdünnungsmittel neu her. Stellen Sie für niedrigere Cyanidkonzentrationen ausserdem 0.1 mg/L und 0.01 mg/L Standardlösungen her.

Indikatortitration mit einem Messgerät, das über einen Ionen-Modus verfügt

Hinweis: Weitere Informationen finden Sie im Benutzerhandbuch des Messgeräts.

1. Bereiten Sie die Elektrode gemäss Abschnitt **Elektroden-vorbereitung** vor.
2. Schliessen Sie die Elektrode an das Messgerät an.
3. Verwenden Sie die beiden in Schritt 7 hergestellten Standards. Standardlösungen sollten die gleiche Temperatur wie die Proben haben.
4. Messen Sie jeweils 100 mL des Standards und der Probe ab und geben Sie die Lösungen jeweils in ein 150 mL Becherglas. Geben Sie jedem Becherglas 2 mL Indikator/Puffer zu. Die Lösungen gut rühren.
5. Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen, trockentupfen und in das Becherglas der Standardlösung mit der geringsten Konzentration stellen. Warten Sie, bis sich die Messung stabilisiert hat und beendet ist.
6. Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen, trockentupfen und in das Becherglas der nächsten Standardlösung stellen. Warten Sie, bis sich die Messung stabilisiert hat und beendet ist.
7. Wiederholen Sie Schritt 6 für alle Standardlösungen und gehen Sie hierbei von der niedrigsten zur höchsten Konzentration. Die Steilheit sollte zwischen 58 bis 61 mV/Dekade liegen.
8. Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen, trockentupfen und in die Probe stellen. Die Konzentration der Probe wird am Messgerät angezeigt.

Indikatortitration mit einem Messgerät, das über einen mV-Modus verfügt

1. Bereiten Sie die Elektrode gemäss Abschnitt **Elektrodenvorbereitung** vor.
2. Schliessen Sie die Elektrode an das Messgerät an.
3. Verwenden Sie die beiden in Schritt 7 hergestellten Standards. Standardlösungen sollten die gleiche Temperatur wie die Proben haben.
4. Messen Sie jeweils 100 mL des Standards und der Probe ab und geben Sie die Lösungen jeweils in ein 150 mL Bechergläser. Geben Sie jedem Becherglas 2 mL Indikator/Puffer zu. Die Lösungen gut rühren.
5. Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen, trockentupfen und in das Becherglas der Standardlösung mit der geringsten Konzentration stellen. Notieren Sie den mV-Wert und die zugehörige Konzentration des Standards, sobald eine stabile Messung angezeigt wird.
6. Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen, trockentupfen und in das Becherglas der nächsten Standardlösung stellen. Notieren Sie den mV-Wert und die zugehörige Konzentration des Standards, sobald eine stabile Messung angezeigt wird.
7. Wiederholen Sie Schritt 6 für alle Standardlösungen und gehen Sie hierbei von der niedrigsten zur höchsten Konzentration.
8. Erstellen Sie auf halblogarithmischem Millimeterpapier eine Kalibrierkurve, indem Sie auf der linearen Achse die Millivolt-Werte und auf der logarithmischen Achse die Konzentrationswerte der Standardlösungen auftragen. Siehe **Abbildung 2**.
9. Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen, trockentupfen und in die Probe stellen. Sobald die Messung stabil ist, den mV-Wert notieren.
10. Bestimmen Sie anhand der in Schritt 8 erstellten Kalibrierkurve die unbekannte Konzentration der Probe.

Sulfid Analyseverfahren

Typische Kalibrierkurve bei der Direktmessung

Bei der Direktmessung wird entweder direkt im Messgerät oder manuell auf halblogarithmischem Papier eine Kalibrierkurve erstellt. Die Elektrodenpotentiale der Standardlösungen werden gemessen und auf der linearen Achse gegen deren Konzentrationen auf der logarithmischen Achse aufgetragen. Im linearen Bereich der Elektrode werden für die Erstellung der Kalibrierkurve nur zwei Standards benötigt. Im nicht-linearen Bereich sind mehr Punkte erforderlich. Die hier beschriebenen Verfahren zur Direktmessung gelten für Konzentrationen im linearen Bereich der Elektrode. Verfahren zur Direktmessung bei niedrigen Konzentrationen finden Sie im nächsten Abschnitt, in dem Messungen im nicht-linearen Bereich erläutert werden.

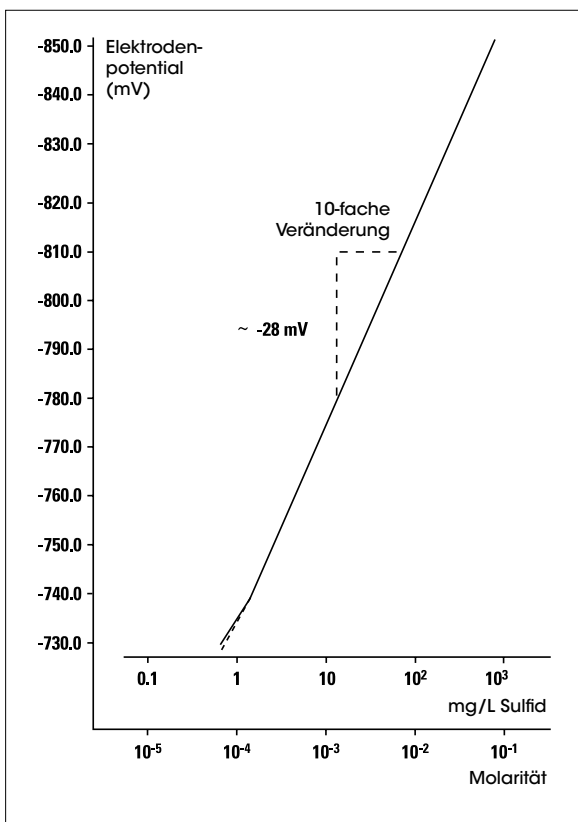


Abbildung 4 – Typische Direktkalibrierkurve

Direktmessung - Überblick

Das folgende Verfahren wird für Messungen von hohen Sulfid-Konzentrationen empfohlen. Alle Proben müssen im linearen Bereich der Elektrode liegen - grösser als 0.32 mg/L Sulfid (1×10^{-5} mol/L). Für die Kalibrierung genügen zwei Punkte, es können jedoch auch mehr Punkte verwendet werden. Wenn ein Ionenmeter verwendet wird, können die Probenkonzentrationen direkt am Messgerät abgelesen werden. Wird ein mV-Messgerät benutzt, kann auf halblogarithmischem Millimeterpapier eine Kalibrierkurve erstellt werden, oder es kann mithilfe eines Tabellenkalkulations- oder Grafikprogramms eine lineare Regression (gegen logarithmische Konzentrationswerte) durchgeführt werden.

Hinweise zur Kalibrierung

- Die Konzentrationen der Standardlösungen sollten am oberen und unteren Ende des erwarteten Probenkonzentrationsbereichs liegen.
- Proben und Standards immer im Verhältnis 1:1 mit dem Sulfid-Antioxidationspuffer verdünnen. Beispiel: Mischen Sie 25 mL der Probe und 25 mL des Sulfid-Antioxidationspuffers. Dies gilt nicht für die Analatsubtraktion.
- Stellen Sie für Proben mit einer Ionenstärke von 0.1 mol/L oder höher Standards mit einer ähnlichen Zusammensetzung wie die der Proben her oder verwenden Sie für die Probenmessung das Verfahren der **Standardaddition**.
- Messen Sie bei der Kalibrierung zuerst den Standard mit der niedrigsten Konzentration und gehen Sie dann schrittweise zur höchsten Konzentration.

Vorbereitung der Direktmessung

1. Bereiten Sie die Elektrode gemäss Abschnitt **Elektrodenvorbereitung** vor.
2. Schliessen Sie die Elektrode an das Messgerät an.
3. Stellen Sie mindestens zwei Standardlösungen her, die am oberen und unteren Ende des erwarteten Probenbereichs liegen, und deren Konzentrationen sich um den Faktor Zehn unterscheiden. Eine Anleitung für die Herstellung der Standards finden Sie im Abschnitt **Serielle Verdünnung**. Alle Standardlösungen sollten die gleiche Tempe-

ratur wie die Proben haben. Informationen über die Temperaturabhängigkeit der Elektrodenfunktion finden Sie im Abschnitt **Temperatureffekte**.

Für die Herstellung von Sulfidstandards immer entlüftetes Wasser verwenden, um eine Oxidation der Sulfide zu verhindern.

Hinweis: Wenn den Proben bereits Sulfid-Antioxidationspuffer beigegeben wurde, darf vor der Messung der Proben nicht nochmals Sulfid-Antioxidationspuffer zugegeben werden.

Direktmessung mit einem Messgerät, das über einen Ionen-Modus verfügt

Hinweis: Weitere Informationen finden Sie im Benutzerhandbuch des Messgeräts.

1. Messen Sie 25 mL der Standardlösung der geringeren Konzentration und 25 mL des Sulfid-Antioxidationspuffers ab und geben Sie die Lösungen in ein 150 mL Becherglas. Die Lösung gut rühren.
2. Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen, trockentupfen und in das Becherglas mit der Standardlösung der geringeren Konzentration stellen. Warten Sie, bis sich die Messung stabilisiert hat und beendet ist.
3. Messen Sie 25 mL der Standardlösung der höheren Konzentration und 25 mL des Sulfid-Antioxidationspuffers ab und geben Sie die Lösungen in ein zweites 150 mL Becherglas. Die Lösung gut rühren.
4. Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen, trockentupfen und in das Becherglas mit der Standardlösung der höheren Konzentration stellen. Warten Sie, bis sich die Messung stabilisiert hat und beendet ist.
5. Notieren Sie den Wert der erhaltenen Steilheit. Wenn die Temperatur der Standards zwischen 20 und 25 °C liegt, sollte die Steilheit -25 bis -30 mV betragen.
6. Messen Sie 25 mL der Probe und 25 mL des Sulfid-Antioxidationspuffers ab und geben Sie die Lösungen in ein sauberes 150 mL Becherglas. Die Lösung gut rühren.

Hinweis: Wenn der Probe bereits Sulfid-Antioxidationspuffer beigegeben wurde, darf vor der Messung der Probe nicht nochmals Sulfid-Antioxidationspuffer zugegeben werden.

- Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen, trockentupfen und in die Probe stellen. Warten Sie, bis sich die Messung stabilisiert hat und beendet ist. Die Konzentration der Probe wird am Messgerät angezeigt.

Hinweis: Es können auch kleinere Volumina der Lösungen verwendet werden, wenn das Verhältnis von Standard oder Probe zu Sulfid-Antioxidationspuffer nicht geändert wird.

Direktmessung mit einem Messgerät, das über einen Millivolt-Modus verfügt

- Stellen Sie das Messgerät auf mV-Messbetrieb ein.
- Messen Sie 25 mL der Standardlösung der geringeren Konzentration und 25 mL des Sulfid-Antioxidationspuffers ab und geben Sie die Lösungen in ein 150 mL Becherglas. Die Lösung gut rühren.
- Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen, trockentupfen und in das Becherglas mit der Standardlösung der geringeren Konzentration stellen. Notieren Sie den mV-Wert und die zugehörige Konzentration des Standards, sobald eine stabile Messung angezeigt wird.
- Messen Sie 25 mL der Standardlösung der höheren Konzentration und 25 mL des Sulfid-Antioxidationspuffers ab und geben Sie die Lösungen in ein zweites 150 mL Becherglas. Die Lösung gut rühren.
- Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen, trockentupfen und in das Becherglas mit der höher konzentrierten Standardlösung stellen. Notieren Sie den mV-Wert und die zugehörige Konzentration des Standards, sobald eine stabile Messung angezeigt wird.
- Erstellen Sie auf halblogarithmischem Millimeterpapier eine Kalibrierkurve, indem Sie auf der linearen Achse die Millivolt-Werte und auf der logarithmischen Achse die Konzentrationswerte der Standardlösungen auftragen.
- Messen Sie 25 mL der Probe und 25 mL des Sulfid-Antioxidationspuffers ab und geben Sie die Lösungen in ein sauberes 150 mL Becherglas. Die Lösung gut rühren.

Hinweis: Wenn der Probe bereits Sulfid-Antioxidationspuffer beigegeben wurde, darf vor der Messung der Probe nicht nochmals Sulfid-Antioxidationspuffer zugegeben werden.

- Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen, trockentupfen und in die Probe stellen. Sobald die Messung stabil ist, den mV-Wert notieren.
- Bestimmen Sie anhand der in Schritt 6 erstellten Kalibrierkurve die unbekannte Konzentration der Probe.

Sulfid-Titration

Die Titration wird als Messverfahren für sulfidhaltige Proben empfohlen. Mit der Silber-/Sulfid-Elektrode kann der Äquivalenzpunkt bei Titrations von sulfidhaltige Proben ausserordentlich genau bestimmt werden, sogar bei niedrigen Sulfidgehalten. Bei sorgfältiger Arbeitsweise können Titrations mit einer Genauigkeit von bis zu $\pm 0.1\%$ der gesamten Sulfid-Konzentration der Probe durchgeführt werden. Um genaue Ergebnisse zu erhalten, müssen die Lösungen bei der Titration eine Sulfid-Konzentration unter 0.32 mg/L Sulfid ($1 \times 10^{-5} \text{ mol/L Sulfid}$) haben. Sulfid kann mit einer Bleiperchlorat Standardlösung titriert werden.

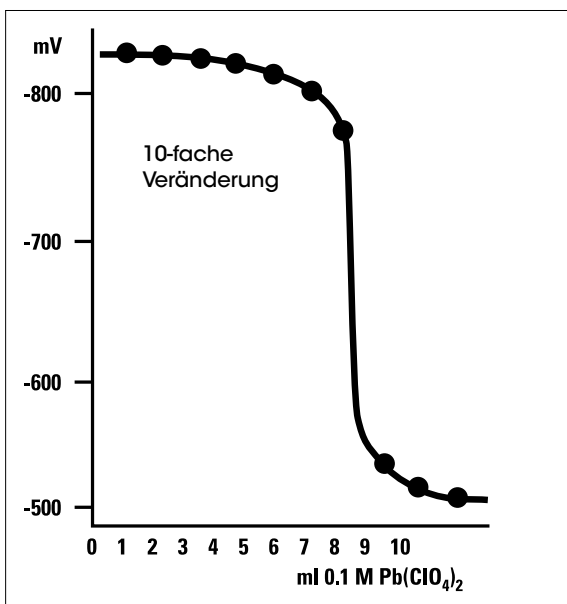


Abbildung 5 – Typische Titration von 25 mL einer 0.03 mol/L Sulfidprobe (vor Verdünnung) mit 0.01 mol/L Pb(ClO₄)₂

Vorbereitung der Sulfid-Titration

1. Bereiten Sie die Elektrode gemäss Abschnitt **Elektroden-vorbereitung** vor.
2. Schliessen Sie die Elektrode an den mV-Sensoreingang des Messgeräts an.
3. Stellen Sie eine Blei-Titrierlösung her, welche die 10- bis 20-fache Konzentration der Probe hat. Verdünnen Sie hierfür die 0.1 mol/L Bleichlorat Standardlösung.

Sulfid-Titration

1. Geben Sie 50 mL der Probe (zuvor mit Sulfid-Antioxidationspuffer 1:1 verdünnt) in ein 150 mL Becherglas. Stellen Sie die Elektrode in die Probe und rühren Sie die Lösung gut.
2. Führen Sie eine Äquivalenzpunkt titration durch und verwenden Sie hierfür ein EQP-Methodentemplat, das in den Tx Excellence- und G20 Compact-Titratoren gespeichert ist. Der Äquivalenzpunkt der Titration ist der Punkt der grössten Steigung (Wendepunkt). Siehe **Abbildung 5**.
3. Die Konzentration der Probe wird mit folgender Gleichung berechnet:

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

wobei

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

V_{EQ} = Volumen am EQP

c = Nennkonzentration des Silber-Titriermittels

TITER = Titer des Blei-Titriermittels

C = $1/z$, $z=1$ (Äquivalenzzahl des Blei-Titriermittels)

m = Volumen der Probe

Analatsubtraktion

Die Analatsubtraktion ist für gelegentliche Sulfidmessungen zu empfehlen, da hierbei anstatt der leicht oxidierenden Sulfid Standardlösung eine Silber Standardlösung verwendet wird. Die Probe darf keine Komponente enthalten, die mit Silber reagiert (z. B. Halogenidionen oder Sulfid-Antioxidationspuffer). Alle Proben und Standardlösungen sollten die gleiche Temperatur haben. Als Konzentrationseinheit wird immer Mol pro Liter (mol/L) verwendet.

Vorbereitung der Analatsubtraktion

Hinweis: Bei diesem Verfahren dürfen die Proben nicht mit Sulfid-Antioxidationspuffer verdünnt werden.

1. Bereiten Sie die Elektrode gemäss Abschnitt **Elektrodenvorbereitung** vor.
2. Schliessen Sie die Elektrode an das Messgerät an.
3. Stellen Sie eine Silber Standardlösung her, deren Konzentration bei etwa der Hälfte der erwarteten Sulfid-Konzentration der Probe liegt. Verdünnen Sie hierfür eine 0.1 mol/L Silbernitrat Standardlösung. Geben Sie pro 100 mL Standard 2 mL ISA-Lösung (P/N 51344760) hinzu.
4. Bestimmen sie die Steilheit der Elektrode gemäss dem im Abschnitt **Überprüfung der Elektrodenfunktion (Steilheit)** aufgeführten Verfahren.
5. Spülen Sie die Elektrode mit destilliertem Wasser ab.

Analatsubtraktion mit einem Messgerät, das über einen Ionen-Modus verfügt

Hinweis: Weitere Informationen finden Sie im Benutzerhandbuch des Messgeräts.

1. Messen Sie 100 mL des Silberstandards ab und geben Sie die Lösung in ein Becherglas. Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen, trockentupfen und in die Standardlösung stellen. Die Lösung gut rühren.
2. Warten Sie, bis sich die Messung stabilisiert hat und beendet ist.
3. Pipettieren Sie 10 mL der Sulfidprobe in die Silber Standardlösung. Die Lösung gut rühren.
4. Nachdem die Messung stabil ist, die Probenkonzentration notieren.

Analatsubtraktion mit einem Messgerät, das über einen mV-Modus verfügt

1. Stellen Sie das Messgerät auf mV-Messbetrieb ein.
2. Messen Sie 100 mL des Silberstandards ab und geben Sie die Lösung in ein Becherglas. Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen, trockentupfen und in die Standardlösung stellen. Die Lösung gut rühren.
3. Sobald die Messung stabil ist, den mV-Wert notieren.
4. Pipettieren Sie 10 mL der Sulfidprobe in die Silber Standardlösung. Die Lösung gut rühren.
5. Sobald die Messung stabil ist, den mV-Wert notieren.
6. Bestimmen Sie die Potentialänderung ΔE , indem Sie die erste mV-Messung von der zweiten Messung subtrahieren.
7. Suchen Sie in **Tabelle 6** den Wert Q , welcher der Potentialänderung ΔE entspricht. Um die ursprüngliche Probenkonzentration zu bestimmen, müssen Sie die Sulfid-Konzentration der Probe in Mol pro Liter (mol/L) wie folgt berechnen:

$$C_{\text{Probe}} = 0.5 Q * C_{\text{Standard}}$$

wobei

C_{Standard} = Konzentration des Silberstandards (mol/L)

C_{Probe} = Konzentration der Probe

Q = Wert aus **Tabelle 6**

Tabelle 6 – Q-Werte für die Analatsubtraktion

ΔE	Q Konzentrationsverhältnis nach Steilheit			
	-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 Konzentrationsverhältnis nach Steilheit			
	-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. Elektrodenmerkmale

Ansprechzeiten

Wenn das Potential der Elektrode auf halblogarithmischem Millimeterpapier gegen die Silber-Konzentration aufgetragen wird, ergibt dies bis zu einer Konzentration von 10^{-6} mol/L eine Gerade mit einer Steilheit von etwa 54 bis 60 mV pro 10-facher Konzentrationsänderung.

Wenn das Potential der Elektrode auf halblogarithmischem Millimeterpapier gegen die Sulfid-Konzentration aufgetragen wird, ergibt dies bis zu einer Konzentration von 10^{-5} mol/L eine Gerade mit einer Steilheit von etwa -25 bis -30 mV pro 10-facher Konzentrationsänderung.

Die Ansprechzeit der Elektrode (die Zeit bis 99% der Potentialmessungen stabil ist) reicht von mehreren Sekunden in konzentrierten Lösungen bis mehrere Minuten im Bereich der Nachweisgrenze.

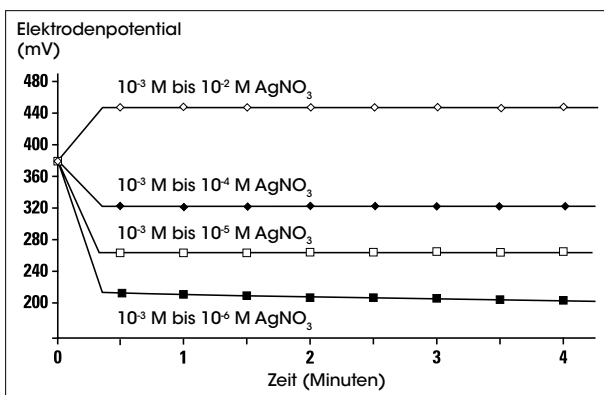


Abbildung 6 – Typische Ansprechzeiten

Reproduzierbarkeit

Die Reproduzierbarkeit wird durch Faktoren wie Temperaturschwankungen, Driften und Rauschen beeinträchtigt. Innerhalb des Arbeitsbereichs der Elektrode ist die Reproduzierbarkeit konzentrationsunabhängig. Wenn stündlich kalibriert wird, kann bei Direktmessungen von Silber eine Reproduzierbarkeit von bis zu $\pm 2\%$ und bei Direktmessungen von Sulfid eine Reproduzierbarkeit von bis zu $\pm 4\%$ erreicht werden.

Temperatureffekte

Da Elektrodenpotentiale durch Temperaturänderungen beeinflusst werden, sollten die Temperaturen der Proben- und Standardlösungen nicht mehr als $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\pm 2\text{ }^{\circ}\text{F}$) voneinander abweichen. Bei Konzentrationen im Bereich von 10^{-3} mol/L bewirkt eine Temperaturdifferenz von $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ bei Silbermessungen einen Fehler von 2% und bei Sulfidmessungen einen Fehler von 4% . Das absolute Potential der Referenzelektrode ändert sich wegen der Löslichkeitsgleichgewichte, von denen die Elektrode abhängig ist, langsam mit der Temperatur. Die Steilheit der Silber/Sulfid-Elektrode ändert sich ebenfalls in Abhängigkeit der Temperatur. Dies wird durch den Faktor S in der Nernstschen Gleichung ausgedrückt. In der **Tabelle 7** sind die theoretischen Werte der Steilheit bei unterschiedlichen Temperaturen aufgeführt. Wenn sich die Temperatur ändert, sollten Messgerät und Elektrode neu kalibriert werden.

Die Elektrode kann bei Temperaturen von 0 bis $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingesetzt werden. Voraussetzung hierfür ist, dass das Temperaturgleichgewicht erreicht wurde. Wenn der Einsatz bei Temperaturen erfolgt, die deutlich von der Zimmertemperatur abweichen, müssen die Kalibrierstandards dieselbe Temperatur wie die Proben haben. Die Elektrode sollte nur gelegentlich bei Temperaturen über $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ verwendet werden.

Bei Sulfidmessungen reduziert die Referenzelektrolyt Lösung Ion Electrolyte A die Diaphragmapotentiale auf ein Minimum und ermöglicht optimales Temperaturverhalten und optimale Ansprechzeiten. Die Referenzelektrolyt Lösung Ion Electrolyte A liefert einen Isopotentialpunkt von $3 \times 10^{-5}\text{ mol/L S}^2$. Bei Silbermessungen bietet die Referenzelektrolyt Lösung Ion Electrolyte C optimales Temperaturverhalten und optimale Ansprechzeiten. Die Referenzelektrolyt Lösung Ion Electrolyte C liefert einen Iso-

potentialpunkt von 2×10^{-3} mol/L Ag^+ . Der Isopotentialpunkt ist die Konzentration, bei der sich das Potential der Elektrode nicht mit der Temperatur ändert. Da der Isopotentialpunkt für beide Elektrolytlösungen bekannt ist, kann die Silber/Sulfid-Kombinationselektrode bei Messgeräten eingesetzt werden, mit denen für Ionen-Messungen eine automatische Temperaturkompensation möglich ist. Wenn der Isopotentialpunkt programmiert und ein ATC-Messfühler in die Probe eingetaucht wird, passt das Messgerät bei einer Temperaturänderung sofort automatisch die Steilheit der Kalibrierkurve an. Dies führt zu genaueren Messresultaten.

Table 7 – Theoretische Steilheit und Temperaturwerte

Temperatur (°C)	Steilheit Silber (mV)	Steilheit Sulfid (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

Störionen

Silberhaltige Proben dürfen kein Quecksilber enthalten. Da Hg_2S und Hg_2S extrem unlöslich sind, ist in sulfidhaltigen Proben kein Quecksilber vorhanden. Proteine in Nahrungsmitteln und biologischen Proben stören bei Silbermessungen. Entfernen Sie die störenden Proteine, indem Sie die Lösung mit 1 mol/L HNO_3 auf einen pH-Wert von 2 bis 3 einstellen. Die sensitive Membran der Elektrode kann mit H_2O_2 oxidiert werden.

Wenn die Elektrode hohen Störionenkonzentrationen ausgesetzt wird, kann dies Driften und langsames Ansprechverhalten bewirken. Stellen Sie in diesem Fall die normale Leistung wieder her, indem Sie die Elektrode 30 Minuten in einer 0.2 mol/L Silbernitrat-Lösung konditionieren.

pH-Effekte

In ammoniakfreien, basischen Lösungen reagiert Silber mit den Hydroxidionen und fällt Ag_2O aus. Dies kann verhindert werden, indem die Lösungen in leicht saurem Bereich gehalten werden. Stellen Sie bei Bedarf den pH-Wert der silberhaltigen Lösungen mit 1 mol/L HNO_3 auf einen pH-Wert unter 8 ein.

Wasserstoffionen bilden mit Sulfidionen Komplexe in Form von Bisulfidionen (HS^-) und Hydrogensulfid (H_2S). Bei niedrigerem pH-Wert werden mehr Sulfidionen in Komplexen gebunden. In sauren Lösungen tritt Sulfid hauptsächlich in Form von H_2S auf. Im mittleren pH-Bereich (bis etwa pH 12) liegt fast das gesamte Sulfid als HS^- vor. Nur in sehr basischen Lösungen ist das Sulfid vor allem als freies (S^{2-})-Ion vorhanden. Durch Verwendung des Sulfid-Antioxidationspuffers wird in allen Proben und Standards eine konstante S^{2-} -Konzentration erreicht.

Komplexbildung

Die Gesamtkonzentration (C_t) sowohl der Silber- als auch der Sulfidionen in der Lösung besteht aus freien Ionen (C_f) und gebundenen oder komplexierten Ionen (C_b):

$$C_t = C_f + C_b$$

Da die Elektrode nur auf freie Ionen reagiert, reduzieren in der Lösung vorhandene Komplexbildner die gemessene Silber- bzw. Sulfid-Konzentration. Bei Anwesenheit von Komplexbildnern wird für die Messung von Silber das Verfahren der **Standardaddition** empfohlen.

Silberionen bilden mit vielen Komponenten Komplexe, einschliesslich sehr häufiger Verbindungen wie EDTA und anderer Chelatbildner, Ammoniak, Thiosulfat und Cyanid.

Sulfid bildet Komplexe mit Wasserstoffionen (HS^- und H_2S). Ausserdem bilden Sulfidionen mit elementarem Schwefel, Zinn, Antimon und Arsenionen lösliche Komplexe.

Theorie der Funktion

Die Silber/Sulfid-Elektrode besteht aus einem Membrankonus, der mit einem Epoxidschicht verbunden ist. Wenn der Membrankonus Kontakt mit einer silber- oder sulfidhaltigen Lösung hat, baut sich über die Membran ein Elektrodenpotential auf. Dieses Potential ist abhängig von der Konzentration der freien Silber- oder Sulfidionen in der Lösung. Das Potential wird mithilfe eines digitalen pH/mV-Messgeräts oder eines Ionenmeters gegen ein konstantes Referenzpotential gemessen. Das gemessene Potential, das der Konzentration der Silber/Sulfidionen in der Lösung entspricht, wird durch die Nernstsche Gleichung beschrieben.

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

E = gemessenes Elektrodenpotential

E₀ = Referenzpotential (eine Konstante)

A = Silber/Sulfid-Ionenaktivität in der Lösung

S = Steilheit der Elektrode (ca. 57 mV pro Dekade für Silber und ca. 27 mV pro Dekade für Sulfid)

Der Silber- oder Sulfid-Ionenengehalt A ist die Aktivität oder „effektive Konzentration“ der freien Silber- oder Sulfidionen in der Lösung. Die Silber- oder Sulfid-Ionenaktivität ist mit der Konzentration C_f der freien Silber- oder Sulfidionen über den Aktivitätskoeffizienten γ_i verknüpft.

$$A = \gamma_i * C_f$$

Ionenaktivitätskoeffizienten sind variabel und vor allem von der Gesamtionenstärke abhängig. Die Ionenstärke ist wie folgt definiert:

$$\text{Ionenstärke} = 1/2 \sum C_i Z_i^2$$

C_i = Konzentration von Ion i

Z_i = Ladung von Ion i

Σ steht für die Summe aller Arten von Ionen in der Lösung.

Wenn die Ionenstärke hoch und bezüglich der Konzentration des gemessenen Ions konstant ist, ist der Aktivitätskoeffizient konstant und die Aktivität ist direkt proportional zur Konzentration.

Bei allen Silber Standardlösungen und Proben wird eine ISA-Lösung zugegeben, damit die Ionenstärke hoch und relativ konstant ist. Bei Sulfid Standardlösungen und Proben wird Sulfid-Antioxidationspuffer zugegeben, um Oxidation zu verhindern, Sulfidionen von Wasserstoffionen zu lösen und die Ionenstärke einzustellen. Es können auch andere Lösungen verwendet werden, wenn diese keine Ionen enthalten, die das Ansprechverhalten der Elektrode auf Silber oder Sulfid beeinträchtigen.

Bei Proben mit hoher Ionenstärke (über 0.1 mol/L) sollten Standards hergestellt werden, die eine ähnliche Zusammensetzung wie die Proben haben.

Einflüsse auf die Referenzelektrode müssen ebenfalls berücksichtigt werden. Wenn zwei Lösungen mit unterschiedlicher Zusammensetzung miteinander in Kontakt kommen, entstehen Diffusionspotentiale. Die Potentiale entstehen durch Austausch der Ionen in den beiden Lösungen. Da Ionen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit diffundieren, werden Elektrodenladungen nicht im Gleichgewicht über die Lösungsgrenzgebiete transportiert, wodurch zwischen den beiden Lösungen eine Potentialdifferenz aufgebaut wird. Bei der Durchführung von Elektrodenmessungen ist es wichtig, dass dieses Potential in der Standardlösung und in der Probe gleich gross ist. Andernfalls wirkt sich eine Änderung des Diffusionspotentials bei dem gemessenen Elektrodenpotential als Fehler aus.

Die wichtigste Variable, die ein Analytiker kontrollieren und steuern kann, ist die Zusammensetzung der Elektrolytlösung. Die Elektrolytlösung sollte äquitransferent sein. Das heisst, die Geschwindigkeiten, mit denen die positiven und negativen Ionen der Elektrolytlösung in die Probe diffundieren, sollten möglichst gleich gross sein. Wenn die Geschwindigkeit, mit der die positive und negative Ladung in die Probe transportiert wird, gleich ist, entsteht kein Diffusionspotential. Die perfectION™ Referenzelektrolyt Lösungen wurden speziell entwickelt, um allen Einflüssen auf die Referenzelektrode gerecht zu werden.

6. Fehlersuche- und beseitigung

Gehen Sie systematisch vor, um das Problem analysieren. Um die Fehlersuche zu erleichtern, kann das Messsystem in vier Komponenten unterteilt werden: Messgerät/Titrator, Elektrode, Probe/Anwendung und Analyseverfahren.

Messgerät/Titrator

Die Komponente Messgerät/Titrator erfordert den geringsten Aufwand beim Ausschliessen einer Fehlerursache. Informationen und Anleitungen finden Sie im Benutzerhandbuch des Messgeräts/Titrators.

Elektrode

1. Spülen Sie die Elektrode gründlich mit destilliertem Wasser ab.
2. Überprüfen Sie die Elektrodenfunktion gemäss dem im Abschnitt **Überprüfung der Elektrodenfunktion (Steilheit)** aufgeführten Verfahren.
3. Erreicht die Elektrode bei diesem Verfahren die nötige Steilheit nicht, im Abschnitt **Hinweise zur Messung** nachschlagen. Die Elektrode gemäss Abschnitt **Pflege der Elektrode** gründlich säubern. Die Elektrode entleeren und erneut mit frischer Elektrolytlösung füllen.
4. Wiederholen Sie das im Abschnitt **Überprüfung der Elektrodenfunktion (Steilheit)** aufgeführte Verfahren.
5. Erreicht die Elektrode die nötige Steilheit und die Messprobleme treten weiterhin auf, könnte die Probe Störionen oder Komplexbildner enthalten. Ausserdem könnte das gewählte Analyseverfahren nicht geeignet sein.
6. Ziehen Sie dieses Benutzerhandbuch zu Rate und reinigen Sie die Elektrode gründlich, bevor Sie eine defekte Elektrode ersetzen. Bereiten Sie die Elektrode korrekt vor. Verwenden Sie korrekte Elektrolytlösungen, ISA-Lösung oder Sulfid-Antioxidationsmittel und Standards. Messen Sie die Proben vorschriftsmässig und schlagen Sie in der **Checkliste für Fehlersuche** nach.

Probe/Anwendung

Die Qualität der Ergebnisse ist sehr stark von der Qualität der Standards abhängig. Wenn Probleme auftreten, immer zuerst frische Standards herstellen. Dadurch können oft Stunden frustrierender Fehlersuche vermieden werden. Verunreinigung der hergestellten Standards, ungenaue Verdünnung, die Qualität des destillierten Wassers oder Rechenfehler bei der Berechnung der Konzentrationen können die Ursache von Fehlern sein.

Die beste Methode zur Herstellung von Standardlösungen ist die serielle Verdünnung. Siehe Abschnitt **Serielle Verdünnung**. Möglicherweise funktionieren Elektrode und Messgerät in den Standardlösungen, nicht jedoch in der Probe. Überprüfen Sie in diesem Fall die Probenzusammensetzung auf Störionen, Inkompatibilitäten oder Temperatureffekte. Schlagen Sie in den Abschnitten **Probenanforderungen**, **Temperatureffekte** und **Störionen** nach.

Analyseverfahren

Treten die Probleme weiterhin auf, sollten die Analyseverfahren überprüft werden. Informieren Sie sich in den Abschnitten über Kalibrierung und Messung, ob die richtigen Analyseverfahren angewandt wurden. Vergewissern Sie sich, dass die erwartete Konzentration des zu bestimmenden Ions innerhalb der Nachweisgrenzen der Elektrode liegt.

Prüfen Sie, ob das Analyseverfahren mit Ihrer Probe kompatibel ist. Die **Direktmessung** muss nicht immer das geeignetste Verfahren sein. Wenn grosse Mengen an Komplexbildnern vorhanden sind, ist möglicherweise die **Standardaddition** das beste Verfahren. Verwenden Sie bei niedrig konzentrierten Proben das im Abschnitt **Messung bei niedrigen Konzentrationen** beschriebene Verfahren.

Checkliste für Fehlersuche

Symptom: Messung ausserhalb der Skala oder oberhalb des Bereichs

Elektrode ist verstopft oder verschmutzt – Reinigung gemäss Anleitung im Abschnitt **Pflege der Elektrode**.

Das Elektrodendiaphragma ist trocken – Drücken Sie mit dem Daumen auf den Elektrodenkopf, bis einige Tropfen der Elektrolytlösung aus der Elektrode austreten.

Referenzelektrolyt Lösung nicht aufgefüllt – Füllen Sie die Elektrode bis zur Einfüllöffnung mit Referenzelektrolyt Lösung auf. Informationen hierzu finden Sie im Abschnitt **Elektrodevorbereitung**.

Luftblase auf der sensitiven Membran – Entfernen Sie Luftblasen durch leichtes Antippen der Seite der Elektrode.

Elektrode nicht in der Lösung – Stellen Sie die Elektrode in die Lösung.

Elektrode nicht korrekt an das Messgerät angeschlossen – Ziehen Sie den Elektrodenstecker ab und schliessen Sie ihn erneut an.

Messgerät/Titrator defekt – Schlagen Sie im Benutzerhandbuch des Messgeräts/Titrators nach.

Symptom: Geringe oder keine Steilheit

Referenzelektrolyt Lösung nicht ausreichend – Füllen Sie die Elektrode bis zur Einfüllöffnung mit Referenzelektrolyt Lösung auf.

Elektrode ist verstopft oder verschmutzt – Reinigung gemäss Anleitung im Abschnitt **Pflege der Elektrode**.

Das Elektrodendiaphragma ist trocken – Drücken Sie den Elektrodenkopf nach unten, bis einige Tropfen der Elektrolytlösung aus der Elektrode austreten.

Standards verunreinigt oder falsch hergestellt – Frische Standardlösungen herstellen.

Keine ISA-Lösung oder Sulfid-Antioxidationspuffer verwendet – Bei Silbermessungen muss allen Standards und Proben ISA-Lösung zugegeben werden. Bei Sulfidmessungen muss allen Standards und Proben Sulfid-Antioxidationspuffer zugegeben werden. Dies gilt nicht für die Analatsubtraktion. In den Abschnitten **Erforderliche Geräte und Ausrüstung** und **Analyseverfahren** finden Sie Informationen über ISA- und Sulfid-Antioxidationspufferlösungen.

Elektrode wurde Störionen ausgesetzt – Reinigung gemäss Anleitung im Abschnitt **Pflege der Elektrode**.

Symptom: Grosse Steilheit bei Sulfid

Sulfid wird oxidiert – Für die Herstellung von Sulfidstandards immer entlüftetes Wasser verwenden, um eine Oxidation der Sulfide zu verhindern.

Symptom: Unstabile Messungen, Rauschen (unregelmässig, rasch wechselnd)

Referenzelektrolyt Lösung nicht ausreichend – Füllen Sie die Elektrode bis zur Einfüllöffnung mit Referenzelektrolyt Lösung auf.

Elektrode ist verstopft oder verschmutzt – Reinigung gemäss Anleitung im Abschnitt **Pflege der Elektrode**.

Das Elektrodendiaphragma ist trocken – Drücken Sie den Elektrodenkopf nach unten, bis einige Tropfen der Elektrolytlösung aus der Elektrode austreten.

Keine ISA-Lösung oder Sulfid-Antioxidationspuffer verwendet – Bei Silbermessungen muss allen Standards und Proben ISA-Lösung zugegeben werden. Bei Sulfidmessungen muss allen Standards und Proben Sulfid-Antioxidationspuffer zugegeben werden. Dies gilt nicht für die Analatsubtraktion. In den Abschnitten **Erforderliche Geräte und Ausrüstung** und **Analyseverfahren** finden Sie Informationen über ISA- und Sulfid-Antioxidationspufferlösungen.

Luftblase auf der sensitiven Membran – Entfernen Sie Blasen durch leichtes Antippen der Seite der Elektrode.

Messgerät/Titrator oder Rührerplatte nicht korrekt geerdet – Sicherstellen, dass Messgerät/Titrator und Rührerplatte korrekt geerdet sind.

Messgerät/Titrator defekt – Schlagen Sie im Benutzerhandbuch des Messgeräts/Titrators nach.

Symptom: Falsche Antwort, doch die Kalibrierkurve ist korrekt

Standards verunreinigt oder falsch hergestellt – Frische Standardlösungen herstellen.

Falsche Skalierung des halblogarithmischen Millimeterpapiers – Siehe Abschnitt **Direktmessung**.

Falsches Millivolt-Vorzeichen verwendet – Beim Notieren der mV-Werte auf korrektes Vorzeichen achten.

Falsche Einheiten verwendet – Verwenden Sie den korrekten Umrechnungsfaktor.

Für Silbermessungen: $10^{-3} \text{ mol/L} = 107.9 \text{ mg/L Silber}$

Für Sulfidmessungen: $10^{-3} \text{ mol/L} = 32.06 \text{ mg/L Sulfid}$

Probe enthält Komplexbildner – **Standardaddition**, Titrationsverfahren oder die Komplexe zerstören.

ISA-Lösung oder Sulfid-Antioxidationspuffer den Standards, jedoch nicht den Proben zugegeben – Allen Standards und Proben denselben Anteil an ISA- oder Sulfid-Antioxidationspuffer zugeben.

Symptom: Driften

(Messung ändert sich langsam in eine Richtung)

Referenzelektrolyt Lösung nicht ausreichend – Füllen Sie die Elektrode bis zur Einfüllöffnung mit Referenzelektrolyt Lösung auf.

Elektrode ist verstopft oder verschmutzt – Reinigung gemäss Anleitung im Abschnitt **Pflege der Elektrode**.

Das Elektrodendiaphragma ist trocken – Drücken Sie mit dem Daumen auf den Elektrodenkop, bis einige Tropfen der Elektrolytlösung aus der Elektrode austreten.

Proben und Standards haben unterschiedliche Temperaturen – Vor der Messung warten, bis alle Lösungen Zimmertemperatur erreicht haben.

Falsche Elektrolytlösung verwendet – Informieren Sie sich im Abschnitt **Elektrodenvorbereitung** über die korrekte Elektrolytlösung.

Sulfid wird oxidiert – Für die Herstellung von Sulfidstandards immer entlüftetes Wasser verwenden, um eine Oxidation der Sulfide zu verhindern. Verdünnen Sie sulfidhaltige Proben bei der Probennahme 1:1 mit Sulfid-Antioxidationspuffer. Dies gilt nicht für die Analatsubtraktion.

Gesamtkonzentration der gelösten Komponenten über 1 mol/L – Lösungen verdünnen.

Messgerät oder Rührerplatte nicht korrekt geerdet – Überprüfen Sie die Erdung von Messgerät und Rührerplatte.

Magnetrührer erzeugt Wärme – Platzieren Sie isolierendes Material zwischen Magnetrührer und Becherglas.

7. Bestellinformationen

Teil	Bestellnr.
Silber/Sulfid-Kombinationselektrode mit BNC-Stecker perfectION™ comb Ag ⁺ /S ²⁻ :	51344700
Silber/Sulfid-Kombinationselektrode mit Lemo-Stecker perfectION™ comb Ag ⁺ /S ²⁻ Lemo:	51344800
Ion Electrolyte B:	51344751
Ion Electrolyte C (präzises Silber):	51344752
Ion Electrolyte A (präzises Sulfid):	51344750
Silber Standardlösung 1000 mg/L:	51344770
Sulfid Standardlösung 1000 mg/L:	51344781
ISA-Lösung (ionic strength adjustor) (ISA solid state ISE):	51344760
Schliffadapter:	00022986

8. Elektrodenpezifikationen

Membrantyp

Festkörper

Konzentrationsbereich

Silber: 10^{-7} bis 1 mol/L
0.01 bis 108.000 mg/L

Sulfid: 10^{-7} bis 1 mol/L
0.003 bis 32.000 mg/L

pH-Bereich

pH 2 bis 12

Temperaturbereich

0 bis 80 °C Dauerbetrieb,
80 bis 100 °C gelegentliche Verwendung

Membranwiderstand

Weniger als 1 M Ω

Reproduzierbarkeit

Silber $\pm 2\%$

Sulfid $\pm 4\%$

Dimensionen

Schaftlänge: 110 mm

Schaftdurchmesser: 13 mm

Kopfdurchmesser 16 mm

Kabellänge: 1.2 m

* Spezifikationen können ohne Ankündigung geändert werden.



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

©04/2011 Mettler-Toledo AG

Printed in Switzerland 1001/2.12

ME-51710851