

VAN LONDON
Est. 1961



pHoenix Co.



Chloride Ion Selective Electrode



Toll Free (800) 522-7920
Local (713) 772-6641

氯离子选择电极

通用说明

介绍

氯离子选择电极适用于快速、简便、准确、经济地测定水溶液中溶解的氯离子成分。

设备的准备

1. 一台离子计IC7685
2. 氯离子选择电极
3. 用于物理抛光杂质或去除腐蚀氯化物电极结晶体的抛光纸
4. 塑料注射器，移液管，容量瓶，150ml的烧杯

溶液的准备

1. 溶液配制用的去离子水或蒸馏水；
2. 原厂氯离子标准溶液（标液），1000 ppm Cl^- ，序号为：Cat.# CLOAS02；
3. 离子增强剂（ISA）溶液，5M NaNO_3 ，序号为：CLOIS01.
4. 原厂的参比电极填充液，Cat.# R001015（仅部分电极需要）。

常规准备

电极的准备

拆下电极头上的橡胶保护帽和电极杆上覆盖加注参考电极标液的橡胶套，从加注孔往电极中添加参比电极的电解液至加注孔下面的水平面上。全密封参考电极则不需要以上准备工作；与临床体温计一样，轻轻地摇动电极，以消除任何可能在氯离子测量膜后面集聚的气泡。按照仪表制造商的说明将电极连接到仪表的正确端子上，存好黑色保护盖帽供以后使用。

电极的斜率检测 (连接离子计显示 mV 值)

1. 使用一个 150ml 的清洁、干燥的烧杯，加入 100ml 蒸馏水和 2ml 的 ISA 溶液，在确保仪表处在 mV 测量模式，将测量电极头插入溶液中，适度地搅拌溶液，通过晃动探头来去除聚集在膜头上的气泡；
2. 使用移液管，往溶液加入 1ml 的 1000ppm 的氯离子标液，适度地搅拌溶液 1 分钟后，记录 mV 读数；
3. 使用移液管，往溶液加入 10ml 的 1000ppm 的氯离子标液，适度地搅拌溶液 1 分钟后，记录 mV 读数；
4. 确定两个读数之间的差异，如果溶液温度在 25°C 时，发现 10ppm 和 100ppm 两种溶液对应的 mV 读数差值在 52-59 mV 之间时，说明电极工作正常，即斜率被定义为 mV 值时，观察到的浓度变化十倍时的读数差值。

配合离子计进行测量（测量离子浓度模式，请参照 IC7685 操作手册 / 价位选项：-）

1. 通过对 1000 ppm 氯离子标液的一系列稀释成十倍浓度差标液，准备两个浓度接近预期样品浓度的氯离子标液（如：10ppm 和 100ppm），例如：制备 100 ppm 的标液，可以使用 10 毫升的 1000 ppm 标液加入 100 毫升容量瓶中，用去离子水稀释定容至 100ml；而制备 10 ppm 的标液，可以使用 10 毫升的新制备的 100 ppm 的标液加入 100 毫升容量瓶中，用去离子水稀释定容至 100ml；有关 1 ppm 的标液制备是由进一步稀释的 10 ppm 的标液来完成；分别各取 100 毫升的标液分别注入 150 毫升烧杯备用；
2. 确保仪表处在浓度测量及显示模式，并进行两点标定校准；
3. 先将电极测量头插入到较低浓度的标液，以相对恒定速率开始搅拌，在溶液中加入 2 毫升 ISA 并继续搅拌；

4. 1 分钟后，将仪表调整到浓度较低氯离子标液的测量模式，并根据仪表操作手册提示的方法存储测量值；
5. 拿出探头，用蒸馏水冲洗电极头并吸干水分；
6. 再将电极测量头插入较高浓度的标液中，以恒速开始搅拌，再加入 2ml 的 ISA 溶液并继续搅拌；
7. 1 分钟以后，将仪表调整到浓度较高氯离子标液的测量模式，并根据仪表操作手册提示的方法存储测量值；
8. 使用一个 150ml 烧杯，加入 100ml 样品和 2ml 的 ISA 溶液，将测量电极头插入溶液中，以恒速搅拌溶液，确保仪表处于采样测量模式；
9. 1 分钟以后，从仪表显示屏直接读取浓度；
10. 每 2-3 小时电极应重新校准一次，简单的重复以上步骤 2-7。

测量过程的几点建议

由于氯离子电极的使用或贮存较长时间后，将会出现性能变差和斜率误差增加等现象，通过使用仪表的标定校准步骤可以修正这些误差。如果电极能够完成校准并得到稳定响应，即使它不再符合“全新电极”技术规格，但仍然算是一个正常电极，可用于正常测量。

- ◆ 为确保精确测量，应保证所有的样品和标液处于相同的温度，温度的差异 1℃ 将导致大约 2% 的测量偏差；
- ◆ 每次测量之间须使用蒸馏水冲洗电极，并使用干净、干燥的纸巾吸干电极避免交叉污染；
- ◆ 为确保精确测量，必须保持持续且不要粗暴地搅拌；
- ◆ 检查浸入溶液后是否有气泡附着于电极的膜表面，轻轻搅动电极以除去气泡；
- ◆ 传感膜通常会吸收水分而可能出现乳白色，这对电极性能没有影响；
- ◆ 杂质的干扰可能会引起电极响应变慢，为了恢复良好的性能，可以使用湿润的抛光条轻轻擦洗膜表面，然后在去离子水中浸泡五分钟，以恢复其适当的性能；
- ◆ 测量前请稀释浓缩的样品（样品浓度大于 5000 ppm 时）；
- ◆ 每次请使用新鲜的标液，且每次间隔几个小时的常规测量也须重新校准；
- ◆ 所有样品必须是水溶液，不含可以溶解环氧电极体的有机物和/或将结晶粘结到电极体的水泥类物质，本电极能罕见的允许在含有甲醇、乙醇、苯和乙腈的溶液中进行测量，但是强极性溶剂会缓慢腐蚀电极，在其他有机溶剂中使用电极前请与本公司联系。
- ◆ 应该避免所有的干扰，如果无法回避干扰，请使用有关干扰章节的方法去排除；
- ◆ 钙离子电极适用的 pH 范围为 2-12pH，可以使用酸或碱中和 pH 范围以外的样品，将它们达到相应的 pH 范围。

电极的特性

● 重现性

如果每小时校准电极一次，电极的测量重现性可以达到 $\pm 2\%$ ，温度波动、漂移和噪声等因素也会影响重现性。

● 干扰

因为强还原溶液的作用会在表面形成一个银色金属覆盖层，由于样品中存在高浓度的离子，会形成极不溶于水的一层银盐，从而沉积在膜表面，通过抛光可以恢复性能，正确的抛光方式请见电极响应章节。

虽然可以测量含有氧化剂如 MnO_4^- 的溶液，但是样品中不能含有汞离子。

氯离子中允许含有干扰离子最大比例请见以下表1，这个比率是指干扰离子摩尔浓度相对于氯离子的摩尔浓度的比值，如果这个比例超过以下数值时，测量读数就是错误的；如果比值小于下表中所列数值，则测量精度和电极膜表面都不会受影响。

表格 1: 对氯离子的产生干扰的其他离子最大比例

干扰离子	干扰离子 (M) 氯离子 (M)
$\text{OH}^{-1(1)}$	80
$\text{NH}_3^{(2)}$	1.2×10^{-1}
$\text{S}_2\text{O}_3^{-2(2)}$	1.0×10^{-2}
$\text{Br}^{-1(3)}$	3.0×10^{-3}
$\text{S}^{-2(4)}$	1.0×10^{-6}
$\text{I}^{-1(3)}$	5.0×10^{-7}
$\text{CN}^{-1(4)}$	2.0×10^{-7}

1. 用1M HNO_3 酸化至pH 4能除去氢氧化物干扰。
2. 在电极没有损伤的情况下，表示以上成分在超过各种络合物浓度时，测量值会有1%显示错误。
3. 往含混合卤化物添加CISA能去除干扰，解决方案，见下面的程序。
4. 添加CISA或 Ni^{+2} 溶液能去除硫化物和氰化物的干扰。

使用CISA去除各种干扰

CISA是一种氧化剂，氧化物是超过高达 Cl^{-1} 的100倍量的 CN^{-1} ，100 ppm NH_3 ，100 ppm Br^{-1} 或是 I^{-1} ，或是 500 ppm S^{-2} ，对氯化物测量的干扰可通过使用CISA来消除，制备CISA用的试剂是强氧化剂，应在通风橱内操作。

CISA的准备，往1升的容量瓶中加入约800毫升蒸馏水，加入15.1克的 NaBrO_3 并搅拌溶解固体，慢慢地加入75毫升浓硝酸（70% w / w或15.9N），混合，再用蒸馏水稀释。

CISA的使用方法，混合等量的CISA和样品，在测量之前，让溶液静置十分钟，因为氯化物在长时间静置时会被氧化，所有混合有CISA的标准或样品，每次测量后应倒掉更换，每次校准前请准备新鲜的CISA和标液，在加入CISA以后，直接进行下一步测量。

络合作用

总浓度(C_t)由游离离子(C_f)和络合或结合离子(C_c)组成:

$$C_t = C_f + C_c$$

由于电极只对游离离子起反应, 所以溶液中的络合剂降低了离子的测量浓度。

氯离子会与某些金属离子形成络合物, 表2 列出了在3.5 ppm氯化物中引起10%误差的络合金属的水平。

表格 2: 络合剂在3.5 ppm的氯含量时引起10%误差的浓度

离子	浓度
Bi^{+3}	80 ppm
Cd^{+2}	200 ppm
Mn^{+2}	1100 ppm
Pb^{+2}	400 ppm
Sn^{+2}	700 ppm
Tl^{+3}	8 ppm

● 温度的影响

电极测量会随着温度的变化而改变斜率, 因此标液和样品应在同一温度下测量; 一个 10 ppm 溶液因温度每变化 1°C 会产生 2% 的误差。

电极适用于 0~80°C 温度范围使用, 推荐在室温测量, 因为从被测温度到室温的温差原因, 可能需要长达一小时的平衡时间来获得稳定的测量结果。

● 电极的响应

通过对氯离子浓度的测量来绘制 mV 电位直线, 在 25°C 时在 10ppm 到 100 ppm 之间斜率为 56mV。

对于氯离子浓度超过 10 ppm, 电极会表现出更快的时间响应 (在一分钟或以内时间达到测量值的 95% mV 值), 响应时间低于此值。

电位读数的漂移或电极斜率减小说明电极膜头需要抛光。

电极膜头的抛光:

1. 如果使用抛光纸, 剪下 1-2 块, 把它面朝上放在实验台上, 在纸的中心位置滴几滴蒸馏水或去离子水;
2. 用一只手按住抛光纸 (棉花), 将电极的膜头垂直于抛光纸, 进行轻微的旋转运动, 轻轻地将电极头部在抛光纸 (棉) 的表面上打磨几秒钟;
3. 用蒸馏水或去离子水冲洗电极表面, 在使用前将电极头浸泡在标准溶液中约五分钟。

● 测量极限

在中性溶液中氯离子浓度可测量范围低至 1.8 ppm, 由于样品受污染可能是会影响到低浓度氯离子测量的下限, 因此**谨慎用于测量低于 2 ppm 浓度范围**, 检测上限可测量饱和氯化溶液。

● pH 值的影响

尽管电极可以在合理的 pH 范围内使用，但是氢氧根离子会干扰低氯离子浓度的测量。

● 电极的寿命

用于实验室测量时，氯离子电极能正常使用一年时间，在线测量的使用寿命更可能会缩短一些。使用一段时间以后，电极的响应时间会增加，标定时斜率将减少以至于标定困难，就需要更换电极了。

由于每只氯离子电极都只有有限期限，因此保证有一个能处于工作状态的备份电极就显得很重要。

● 电极的储存

氯离子电极可以浸在含有 ISA 溶液的 10 ppm 氯离子溶液中短时间保存；更长时间的储存（超过两周），须冲洗和擦干电极头并盖上随电极发货的膜头保护帽。对于可加液的电极（或参考电极的外腔体），应倒掉的填充电解液；包括再次加注前后，都需要注意使用橡胶套管封闭填充孔。

故障排除的提示

（*针对可加液电极：请将电极根部黑色保护套管移开，露出电极套管下面的填充孔，用随电极发货的参考电极填充溶液加注到电极内且低于填充孔的水平。）

故障现象	可能的原因	解决步骤
读数超出范围	仪表故障	输入短路法检查仪表
	电极有故障	检查电极操作
	电极插接不正确	从仪表上拔下电极并复位
	电极未填充标液	正确加注电解液
	测量膜上附着有气泡	用反复浸入电极去除气泡
	电极未接触到溶液中	将电极插入溶液中
干扰或不稳定的读数 (连续或是随机的读数 变化)	内部填充电解液过少	正确加注内部填充电解液
	仪表故障	输入短路法检查仪表
	测量膜上附着有气泡	用反复浸入电极去除气泡
	电极有故障	检查电极操作
	仪表或搅拌器不正确接地	检查仪表和搅拌器的接地
飘移(读数向单个 方向慢慢的改变)	电极受到干扰	使用氯化物标液浸泡电极
	加注的电解液不正确	使用原包装的填充电解液

	样品总浓度大于1M	稀释样品
	膜失效 (潮湿, 破洞, 变色)	换膜
	样品和标液处于不同的温度	样品拿到房间后, 待温度恢复至室温后再测量
低斜率或是无斜率	标液被污染或是标液错误	准备新鲜的标液
	未使用 ISA 溶液	使用推荐的 ISA 溶液
	标液中未加注 ISA 溶液	使用 ISA 溶液
	膜失效 (潮湿, 破洞, 变色)	换膜
"读数不正确" (但是校准曲线是正常的)	标液不正确	准备新鲜的标液
	单位使用错误	应用正确的转换比例 (相当于): $10^{-3}\text{M} = 35 \text{ ppm as Cl}^{-1}$
	标液中加入 ISA 溶液, 但是样品中没有加 ISA	往标液和样品添加相同比例的 ISA 溶液
	电极上残留前一种样品	切换样品时须彻底清洗电极

技术规格

浓度范围:	1.8 ppm 到饱和
pH 范围:	2 到 12pH
斜率:	25°C 时 10ppm ~ 100ppm 浓度之间 52~ 59 mV
温度范围:	0° 到 80°C
干扰:	$\text{S}^{-2}, \text{Br}^{-1}, \text{I}^{-1}, \text{CN}^{-1}$
重现性:	± 2%
外形:	长度 110 mm, 直径 12 mm, 电缆长度 1m
存储:	存储在含有 ISA 溶液的氯离子标液中

电极测量原理

Electrode Operation

The Chloride Ion Electrodes are composed of a glass or an epoxy body and a silver chloride/silver sulfide membrane. When the membrane is in contact with a solution containing chloride ions, an electrode potential develops across the membrane. This electrode potential is measured against a constant reference potential, using a pH/mV meter or an ion meter. The level of chloride ions, corresponding to the measured potential, is described by the Nernst equation:

$$E = E_o - S \log X$$

where: E = measured electrode potential
 E_o = reference potential (a constant)
 S = electrode slope (.56 mV/decade)
 X = level of chloride ions in solution

The activity, X , represents the effective concentration of the ions in solution. The activity is related to the free ion concentration, C_f , by the activity coefficient, \tilde{a} , by:

$$X = \tilde{a}C_f$$

Activity coefficients vary, depending on total ionic strength, I , defined as:

$$I = 1/2 \sum C_x Z_x^2$$

where: C_x = concentration of ion X
 Z_x = charge of ion X
 \sum = sum of all of the types of ions in the solution

In the case of high and constant ionic strength relative to the sensed ion concentration, the activity coefficient, \tilde{a} , is constant and the activity, X , is directly proportional to the concentration.

标准溶液的建议配置方法 (仅供常考)

1. 氯离子标液, 0.1M NaCl, 原厂订货号: No.CLOAS01.
0.1M NaCl 溶液的制备: 往一个 1000 mL 容量瓶中加入一半蒸馏水, 加入 5.84 克试剂级 NaCl, 摇晃溶解固体, 再加入蒸馏水充满至定量瓶刻度位置, 将容量瓶盖好, 倒置几次摇晃搅拌溶液。
2. 氯离子标液, 1000 ppm Cl⁻¹, 原厂订货号: CLOAS02.
1000 ppm 溶液的制备: 往一个 1000 mL 容量瓶中加入一半蒸馏水, 加入 1.65 克试剂级 NaCl, 摇晃溶解固体, 再加入蒸馏水充满至定量瓶刻度位置, 将容量瓶盖好, 倒置几次摇晃搅拌溶液。
3. 氯离子标液, 100 ppm Cl⁻¹, 原厂订货号: CLOAS03.
100ppm 溶液的制备: 往一个 1000 mL 容量瓶中加入一半蒸馏水, 加入 0.165 克试剂级 NaCl, 摇晃溶解固体, 再加入蒸馏水充满至定量瓶刻度位置, 将容量瓶盖好, 倒置几次摇晃搅拌溶液。