

电极技术手册

延边大学出版社

4-62
E

06511-62
255E

电极技术手册

〔美〕 奥立龙公司 编

黄德培 张文钧 译
沈子琛

张国雄 校



延边大学出版社

电极技术手册

〔美〕奥立龙公司 编

黄德培 张文钧 沈子琛译

张国雄 校

延边大学出版社出版 新华书店首都发行所发行

中科院高能所印刷厂印装

787×1092/16 印张12.25 305千字

1988年5月第一版 1983年5月第一次印刷 印数：10,000册

ISBN7-5634-0082-6/TM·1 定价：4.00元

译者说明

离子选择电极是近20多年发展起来的一种新型电化学传感器。它广泛地应用于能源、化工、冶金、地质、生物、医学、环保、农业、食品等各个领域。它仪器简单、操作方便、价格便宜，适用于现场自动控制和工业过程分析。

目前国内已有许多专业工厂生产离子选择电极和测试仪器，其应用也获得了很大的进展。为了更好地在我国推广这项电化学分析技术和方法，我们翻译了[美]Orion公司1982年出版的这本《电极技术手册》。

本书精选了近200多个分析技术和方法摘要，其中绝大部分已由美国材料试验学会（ASTM）和环境保护局（EPA）检验认可。手册还采用了大量的图表和曲线来阐明，文字简洁，内容新颖，具有较大的参考价值。

限于译者水平，译文难免有不妥之处，敬请读者批评指正。

序 言

技术发展

过去的20年里,由于许多有利因素,以离子选择电极(ISE)技术为基础的分析方法以越来越快的速度发展着。首先,ISE技术能直接测定众多的阳离子和阴离子,其中常见的有钠、氯化物、氟化物、钾、硝酸盐、钙和硫化物。ISE还能测定可溶性气体,如氨、氧化氮、二氧化碳。间接测定的方法可扩大可测定的物种,例如用滴定的方法能测铝、锰、镍和硫酸盐。

实际上,ISE测定法比其它的分析技术简单,只需要价廉的数字读数装置。仪器的稳定时间约需5min,分析2min。由于电极和许多专用离子计便于携带,测量就不限于实验室的工作台、工厂的楼面,在河岸边和卡车的后档板上均能进行现场分析。

电极法是灵敏的,常常可以测到低至ppb数量级。直接测定法与试样的体积无关。既可以在烧杯中用5ML试样,也可以在微皿中用300UL的试样进行分析。同时,对大多数电极的干扰很容易掩蔽或消除。电极不受样品溶液的颜色、浊度、悬浮物或粘度的干扰。另外,它与其它仪器分析方法相比,电极法则价廉、方便和仪器容易保养。

本手册的用途

《电极技术手册》并不研究电极的理论,对此,有许多教科书可供参阅(见本书后所列目录)。确切地说,本手册是一本综合性的参考工具书。其主要内容包括从英文字母A到Z的有关条目。从绝对毫伏方式(Absolute Millivolt Mode)到钽和铀溶液中的锆(Zirconium in Thorium and Uranium Solutions)结束,提供了近100个术语的简洁定义;搜集了200个分析方法摘要,并精选了约500篇参考文献。

这些方法中有许多是由奥立龙公司自己研究的,另一些方法已由美国材料试验学会(ASTM)和环境保护局(EPA)检验并认可。有些方法在世界各地已被成功地采用。而且所涉及的离子选择电极一般均可得到。为了更好地阐明许多项目,本手册自始至终采用图表、曲线图解表示。

附录部分包括有关电极方法学的论述,对电位法、标准校正法、电极和方法干扰、pH效应、滴定法、增量法、格氏作图法和能斯特方程等均进行了讨论。附录中还包括根据电极编排的可以相互对照的参考文献以及一系列表格和图解。

当您在使用ISE工作时,持有本手册会得心应手。它也将是一本可供反复使用的完备的原典。在美国标准协会免税栏800-225-1480(物质项617-864-5400)中,对某些课题早已有报道。在欧洲的联系地点为德国奥立龙研究股份公司,电报为57829。在别处为美国标准协会,电报为02139;美国公制协会,电报为4430019。

目 录

序言	(1)
词汇表	(1)
附录	(114)
电极概述	(114)
电极说明书	(124)
按电极排列的文献目录	(127)
索引	(168)

A

绝对毫伏方式

一种操作pH/mV计或专用的离子计的方式。它往往要求能显示出一对电极的实际电位差。在这种状态,校准装置是不工作的。绝对毫伏主要是应用于滴定和氧化-还原电位的测量(参看相对毫伏方式)。

酸度

酸度就是在特定的分析方法中,为了增加样品pH到人为规定的值,所需要的碱的浓度。溶液的酸度并不等于它的pH,因pH是氢离子的活度的单位(参看pH)。

活度

活度是溶液中游离离子的有效浓度。它是影响化学平衡和反应速率的一种离子性能的真正度量。

活度和浓度两者关系的表达式是:

$$a = \gamma \cdot C \quad (1)$$

式中:

a = 活度;

C = 浓度;

γ = 活度系数。

在很稀的溶液中,活度系数趋近1,此时活度和浓度相等(参看图A-1)。

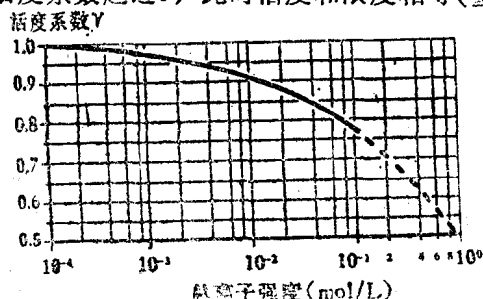


图 A-1 氟化物的离子活度与总离子强度的函数关系

离子选择电极响应溶液中的离子活度,能够测量活度和浓度。浓度测定是在标准溶液和样品溶液中加入一种本底盐,以固定活度系数。当标准溶液和样品溶液有相同的离子强度时,活度系数是常数,这时可进行浓度的测定。

活度限

活度限是指某一溶液中能够测量的最低活度,其溶液对于被测量离子是充分缓冲的。对

于某些电极,如氟化物电极,其活度限与浓度限是相同的。银/硫化物、铜、铅和镉电极的活度限比浓度限低得多。活度限是溶液的pH值、温度和离子强度的函数。

铝的分析

铝用94-09型氟离子选择电极、90-01型参比电极和能读到0.1mV的pH/mV计进行络合滴定加以测定。该方法建立在铝能形成氟化铝络合物的基础上。

分析:将缓冲溶液加到样品溶液中,用标准的氟化物溶液(No.940906)滴定。在格氏图表纸(No.900090)上绘制数据点,然后通过这些点作直线与横坐标相交于终点(参看格氏图表)。

N713 Orion Newsletter, 1971, 3(1,2).

B871 "Determination of Nanomole Amounts of Aluminum by Use of a Fluoride Ion-Selective Electrode" Radic, N.J. Analyst, 1976, 101, 657.

B207 "Determination of Aluminum by Potention-metric Titration With Fluoride" Baumann, E.W. Anal. Chem., 1970, 42(1), 110.

B104 "Determination of Micro and Semimicro Amounts of Aluminum Using Fluoride Activity Electrode" Jaselskis, B.; Bandemer, M.K. Anal. Chem., 1969, 41(6), 855.

氟化铝(无水)

(参看铝中的氟化物)

纸浆中的铝

为了防止造纸机械设备中形成污垢,在每一个工序中控制铝量是很重要的。铝离子可以用滴定法测定,以0.1M氟化钠溶液(No.940906)作滴定剂。用94-09型氟化物电极和90-01型参比电极作为滴定终点检测器。

分析:用0.1M氟化钠滴定标准铝溶液到恒电位,制作一条校正曲线。在每100mL的样品和标准溶液中加入5mL 2.0M醋酸钠缓冲溶液。从校正曲线上读出样品的浓度。

B1202 "Determination of Aluminum Concentration in Newsprint Pulp with a Fluoride Selective Electrode" Allen, L.H., Lehto, E.J., Pelton, R.H. TAPPI, 1981, 64(4), 111.

氧化铝-碳化硼

(参看氧化铝-碳化硼中硼)

铝还原电解质

(参看铝还原电解质中的氟化物)

氨基分析

盐酸盐形式的氨基可用滴定法定量测定,以94-16型银/硫化物或94-17型氟化物电极及

90-02型参比电极作为终点指示器,硝酸银溶液作滴定剂。

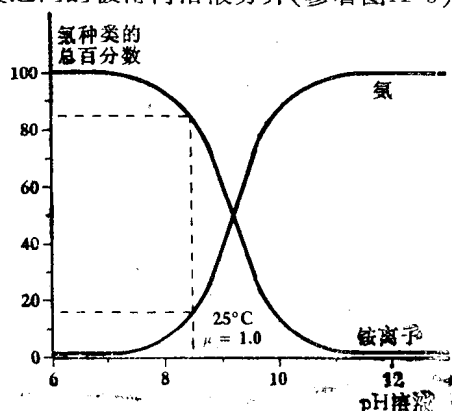
分析:将样品溶于无水乙醚中,并通入氯化氢气体5min,蒸发至近干,在50℃加热10min,加入50%二氧六圆水溶液和0.5M的硝酸,然后滴定,用能读到0.1mV的仪器测量电位。

B712 "Ion-Selective Electrodes in organic Functional Group Analysis: Microdetermination of the Amino Group Using the Chloride Electrode". Hassan, S.S. M.Z. Anal. Chem., 1974, 270(2), 125.

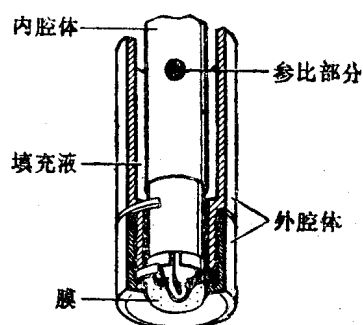
氨电极

奥立龙95-10型氨电极是一种气体传感器,它能测量溶液中和潮湿空气中的氨。铵离子(NH_4^+)在用氢氧化钠(NO. 951011)调节pH使它转变成氨后也能测定(参看图A-2)。

该电极将玻璃电极和参比电极置于气透膜的后面。气透膜将样品溶液和玻璃电极表面与气透膜之间的极薄内溶液分开(参看图A-3)。



图A-2 氨和铵离子量与溶液的pH关系



A-3 氨电极结构

样品中氨扩散透过膜直至样品中氨分压和薄膜液层内的氨分压相等。氨的分压与其浓度成正比。氨与内部溶液中水反应形成铵离子和氢氧根离子,引起的pH变化用玻璃电极测量。

样品应是水溶液,应避免润湿剂和有机溶剂,因为它们可能浸润膜,使各种离子迁移透过膜。样品不应含有油,因油可以涂复到膜上,对响应时间产生不利影响。假如不便采取这些措施,则建议采用另外方式,即把电极放在溶液表面的上方(参看悬空测量法)。

水汽通过膜会引起电极的漂移。假如样品溶液的离子强度超过1.0M又不能稀释时,则应在内部溶液中添加硝酸钠,以增加离子强度。样品溶液和标准溶液的温度应相同,以降低由于水汽扩散和斜率变化所引起的误差。氨电极使用的温度范围为0~50℃,氨浓度的范围为 10^{-6} M到1M(参看图A-4)。

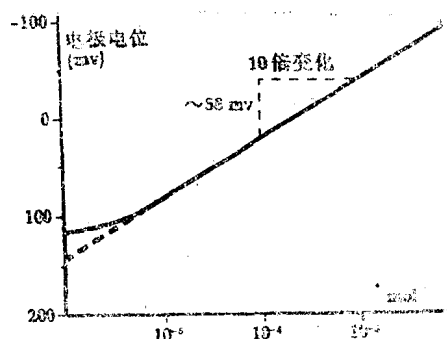
LM9510 Model 95-10 Ammonia Electrode Instruction Manual, Orion Research.

N724 Orion Newsletter, 1972, 4(5)(6).

B571 "Selective Electrode Measurement of Ammonia in Water and Wastes" Thomas, R.F. Booth, R.L. Environ. sci. Tech., 1973, 7 (6) 523.

B607 "Determination of Ammonian in Aquaria and in Sea Water Vusing the Ammonia Elecfrode" Gilben, T.R. Clay, A.M. Anal. Chem., 1973, 45 (9), 1757.

SM417 Standard Methods for the Examination of Water and Wastwater .A-



图A-4 氨电极典型的校正曲线

American Public Health Association, 15th Edition, Sections 417 and 420, 362, 1930.

EPA-600/4-79-020 Methode 350-3 and 351-4, United States Environmental Protection Agency (Match 1979) "Methode for Chemical Analysis of Water and Wastes".

ASTMD 1426, D3590 Annual Book of ASTM Standards, Part, 31, 1981. Methode D1426 and D3590 Published by the American Society for Testing and Materials Philadelphia, PA.

空气和烟道气中的氨

氨是空气和烟道气中一种常见污染物，它可以用95-10型氨气敏电极来测量。

分析：标准溶液应包括预计的样品氨浓度，它可用稀释0.1M氯化铵 (No. 951006) 或1000 ppmN (No. 951007) 溶液配制。将气体样品流经稀硫酸溶液，在样品溶液和标准溶液中加入10N氢氧化钠 (No. 951011) 调节pH到大于11。样品值既可以直接在901微处理器离子计上读出，也可以从校正曲线得出。

B678 "The Determination of Ammonium Ion in Airborne Particulates With Selective Electrodes." Fagan, M. L., DuBois, L. Anal. Chim. Acta, 1974, 70, 157.

啤酒中的氨

为了保证合适的发酵条件和检验啤酒最终产品的质量，使用95-10型氨气敏电极测定氨。氨既可以用标准校正曲线法测定，又可用已知添加法测定。实验表明，已知添加法准确度好，而标准校正曲线法更适合于大量的样品。酒精的影响可以用制备相似于啤酒中酒精含量的标准溶液来补偿。

标准校正曲线法：标准溶液应包括预计的样品氨的浓度，用稀释0.1M氯化铵 (No. 951006) 或1000ppmN (No. 951007) 来配制。在样品溶液和标准溶液中加入10N氢氧化钠 (No. 951011)，以调节pH至大于11。样品值既可用901型微处理器离子计直接读数，也可以从校正曲线得出。

已知添加法：制备标准溶液，使加入一定量的标准液后，其总浓度近似样品溶液浓度的2倍。在100mL样品中加入10N氢氧化钠 (No. 951011)，调节pH大于11。样品溶液的浓度可根据添加标准溶液后电位的变化来测定。

B877 "Ammonium Content in Beer" Drawert, F.; Nitsche, T. Brauwissenschaft, 1976, 29, 299 (Published in German).

生物样品中的氨①

95-10型氨气敏电极可以用于测定如粪便、血液和尿生物样品中的氨或铵离子(参看粪便和尿中氨、血液中氨)

供水锅炉中的氨

锅炉供水中的pH控制对防止腐蚀是至关重要的,使用氨就是为了这个目的。因为氨是挥发性的,将它加入到高纯水中不致引起污染。使用95-10型氨气敏电极可以测量低至20ppb的氨。

分析:标准溶液应包括预计的样品溶液氨的浓度,它可用稀释0.1M氯化铵(No.951006)或1000ppmN(No.951007)来配制。在样品溶液和标准溶液中加入10N氢氧化钠溶液(No.95011)调节pH大于11。对于这样低含量氨的测定,需要使用无氨的去离子水。样品值既能直接使用901型微处理器离子计来读数,又可以在校正曲线上得出。

B841 "On-Stream Determination of Ammonia in Boiler Feed Water" Mertens, J.; Van denwinkel, P.; Massart, D.L. Bull. Soc. Chim. Belg., 1974, 83, 19.

粪便和尿中的氨

测定动物粪便和淤泥中氨或铵离子是为了确定其肥料的价值。95-10型氨气敏电极可用于这种分析。它可以用标准校正曲线法又可以用已知添加法技术进行分析。已知添加法有更好的准确度,而标准校正曲线法更适合于大量样品。

标准校正曲线法:标准溶液应包括预计的样品溶液氨的浓度,它可以用稀释0.1N氯化铵(No.951006)或1000ppmN(No.951007)来配制。样品用0.1N的盐酸提取,将标准溶液和样品溶液过滤,然后加入10N氢氧化钠(No.951011)溶液调节pH大于11。样品值既可以用901微处理器离子计直接读数,也可以从校正曲线得出。

已知添加法:制备标准溶液,使加入一定量标准溶液后,其浓度近似样品浓度的2倍。在100mL样品溶液中添加10N氢氧化钠(No.951011)调节pH大于11。样品溶液的浓度根据添加标准溶液后的电位变化来测定。

B682 "Determination of Ammonia Nitrogen in Animal Slurries by an Ammonia Electrode" Byrne, E.; Power, R. Comm. Soil Sci. Plant Anal., 1974, 5(1), 51.

肥料中氨

尿素氮肥中氨含量的分析可以用95-10型氨气敏电极。

分析:称取氯化铵配制含10~100mgN的标准溶液。在样品溶液和标准溶液中,添加10%

① 不能作为体内或体外诊断用。

的酒石酸,然后用10N氢氧化钠(No.951001)溶液调节pH大于11。样品值既可用901型微处理器离子计直接读数,也可以从校正曲线上读出。对于野外测量,建议用407A型专用离子计来测定。

B574 "Detemination of Ammoniacal Nitrogen in the Presence of Urea With an Ammonia Eleetrode" Woodis, T.C.; Cummings, J.M. JAOAC, 1973, 56(2), 373.

养鱼池中的氨

氨对鱼是有毒的,在鱼池水塘中,氨可以用95-10型氨气敏电极来测量。

分析:标准溶液应包括预计样品溶液氨的浓度,它可以用稀释0.1M氯化铵(No.951006)或1000ppmN(No.951007)溶液配制。在样品溶液和标准溶液中加入10N氢氧化钠溶液(No.951011)以调节pH大于11。样品值既可以用901型微处理器离子计直接读数,也可以从校正曲线上得出。

B607 "Determination of Ammonia in Aquaria and in Sea Water Using the Ammonia Eleetrode" Gilbert, T.R.; Clay, A.M. Anal. Chem, 1973, 45(9), 1757.

血浆中的氨^①

血浆中氨含量在10 μ g/100mL到1000 μ g/100mL之间,它可以用95-10型氨气敏电极来测量。

分析:标准溶液应包括预计样品溶液氨的浓度,它可以用稀释0.1M氯化铵(No.951006)或1000ppmN(No.951007)溶液来配制。样品溶液和标准溶液是用样品溶液与pH为10.4缓冲溶液相混合制备的。样品值既可以用901型微处理器离子计直接读数,也可以从校正曲线上得出。

B817 "Rapid Determination of plasma Ammonia Using an Ion-Speeific Eleetrode" Attili, A.F.; Autizi, D.; Capocaccia, L. Biochem. Med., 1975, 14, 109.

电镀槽中的氨

镀件光洁度可以通过控制电镀槽中氨的含量来选择最佳条件。对于黑镍、黄铜、钴和铜的电镀溶液,用95-10型氨气敏电极分析是合适的,它不需费时的蒸馏步骤。

分析:标准溶液应包括预计的样品溶液氨的浓度,它可以用稀释0.1M氯化铵(No.951006)或1000ppmN(No.951007)溶液来配制。在样品中添加10N氢氧化钠(No.951011)以调节pH大于11。样品值既可用901型微处理器离子计直接读数,又可以从校正曲线上读出。

海水中的氨

氨对于海洋生物体是有毒的。它可以用95-10型氨气敏电极来测量。测量既可以用标准校正曲线法,又可以用已知添加法。该两种方法所得的结果与滴定法和比色法所得的结果一致。已知添加法具有更好的准确度,而标准校正曲线法更适合于大量样品。盐份对电极的影响可作校正补偿。

① 不能作为体外或体内诊断用。

标准校正曲线法:标准溶液应包括预计的样品溶液氨的浓度,它可以用稀释0.1M 氯化铵(No.951006)或1000ppmN(No.951007)溶液来配制。在样品溶液和标准溶液中添加10N氢氧化钠(No.951011)溶液以调节pH大于11。样品值可以用901型微处理器离子计直接读数,或从校正曲线上得出。

已知添加法:制备标准溶液,使加入一定量标准溶液后,其总浓度近似样品浓度的2倍。在100ml样品中加入10N氢氧化钠(No.951011)调节pH大于11。样品溶液的浓度可以根据添加标准溶液后电位的变化来测量。

B571 "Selective Electrode Measurement of Ammonia in Water and Wastes" Thomas, R.F.; Booth, R.L. Environ. Sci. Tech., 1973, 7 (6), 523.

B607 "Determination of Ammonia in Aquaria and in Sea Water Using the Ammonia Electrode" Gilbert, T.R.; Clay, A.M. Anal. Chem., 1973, 45 (9), 1757.

B829 "Determination of Ammonia in Sea Water With an Ion-Selective Electrode." Merks, A.G.A. Neth. J. Sea. Res., (1975), 9 (3-4), 371.

B1019 "Successive Determination of PH and Ammonia Nitrogen in Sea Water" Simeonov, V.D.; Andreyev, G.A.; Stoyanov, A.S. Proc. Bulg. Acad. Sci., 1979, 32 (3), 329.

河虾中的氨

生虾中氨的含量是食品新鲜程度的标记。氨可以用95-10型氨气敏电极来测量。

分析:将去头的虾与0.1%的冻胶以1:2混合,将所得溶液的一部分稀释并以50:1的比例与10N 氢氧化钠(No.951011)相混合。标准溶液用0.1M氯化铵(No.951006)溶液稀释配制。样品溶液的浓度既可以用901型微处理器离子计直接测定,也可以从校正曲线上求得。

B1023 "Use of a Specific Ion Electrode(Ammonia)in Determining the Quality of Shrimp." Ward, D.R.; Finne, G.; Nickelson, R.J. Food Sci., 1979, 44, 1052.

土壤中的氨

为了有助于在土壤中维持氮的平衡必须测定氨。使用95-10型氨气敏电极所得的结果与用蒸馏滴定法所得的结果相一致。

分析:标准溶液应包括预计样品氨的浓度,它可以用稀释0.1M 氯化铵(No.951006)或1000ppmN(No.951007)来配制。经干燥磨细的土壤样品用2M盐酸溶液萃取1小时,过滤。在样品和标准溶液中加入10N氢氧化钠(No.951011)以调节pH大于11。样品值既可以用901型微处理器离子计直接读数,也可以从校正曲线上得出。对于野外测量,建议使用407A型专用离子计。

B510 "Determination of Ammonium in Soil Extracts and Water Samples by an Ammonia Electrode" Banwart, W.L.; Tabatabai, M.A.; Bermner, J.M. Comm. In Soil, and plant Anal., 1972, 3 (6), 449.

水和废水中的氨

氨对鱼是有毒的,其毒性取决于pH值。使用95-10型氨气敏电极可以测定水和废水中0.3到1000ppm的氨态氮。更高浓度可经稀释之后测量。

分析:标准溶液应包括预计样品溶液的氨浓度,它可用稀释0.1M氯化铵(No.95106)或1000ppmN(No.951007)的溶液来制备。加入10N氢氧化钠溶液(No.951011)到样品溶液和标准溶液中,调节pH大于11,样品值既可以用901型微处理器离子计直接读数,也可以从校正曲线得出。对于野外测量,建议用407-A型专用离子计。

A502 "Ammonia in Water and Wastewater" orion Application Procedure No.502.

EPA-600/4-79-020 Methods 350.3 and 351.4, United States Environmental Protection Agency(March 1979). "Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes".

ASTMD1426, D3590 "Annual book of ASTM Standards", Part 31, 1981, Methods D1426 and D3590. Published by the American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA.

SM417 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association, 15th Edition, Sections 417 and 420, 362, (1980).

B510 "Determination of Ammonium in Soil Extracts and Water Samples by an Ammonia Electrode" Banwart, W.L.; Tabatabai, M.A.; Bremner, J.M. Comm., in Soil Sci and Plant Anal., 1972, 3 (6), 449.

B563 "Use of Specific Ion Electrodes in Water Analysis. Application of the Ammonia Electrode" Vandervenne, L.; Oudewater, J. Centre Belge d'Etude Doc. Eaux Report No.352, 127 (Published in French, English translation available).

B571 "Selective Electrode Measurement of Ammonia in Water and Wastes" Thomas, R.F.; Booth, R.L. Environ. Sci. Tech., 1973, 7(6), 523.

酒和果汁中的氨

为了保证酒质,可以用95-10型氨气敏电极测定酒和果汁中的氨。测定既可以用标准校正法,也可用已知添加法。已知添加法已表明有更好的准确度,而标准校正法更适合于大量的样品。

标准校正分析法:标准溶液应包括预计样品溶液中氨的浓度。它可用稀释0.1M氯化铵(No.951006)或1000ppmN(No.951007)溶液来配制。加入10N氢氧化钠(No.951011)以调节样品溶液和标准溶液的pH大于11。样品值既可以用901型微处理器离子计直接读数,也可以从校正曲线上得出。

已知添加分析法:制备标准溶液,使加入一定量的标准溶液后,其总浓度近似样品溶液浓度的2倍。在100mL样品溶液中加入10N氢氧化钠(No.951011),调节pH大于11。样品溶

液的浓度可以根据添加标准溶液后电位的变化来测定。

B715 "Measurement of Ammonia in Musts and Wines Using a Selective Electrode" Mcwillian, D.J.; Ough, C.S. Amer. J. Enol. Viucult, 1974, 25(2), 67.

铵离子

(参看氨电极)

空气中的铵盐

空气中的铵盐经过滤器收集后, 可以用95-10型氨气敏电极来测量。

分析: 标准溶液应包括预计样品溶液的氨浓度, 它可用稀释0.1M氯化铵(NO.951006)或1000ppmN(NO.951007)溶液来配备。空气中悬浮粒子经玻璃纤维过滤器收集, 用无氨去离子水萃取制成样品溶液。

在样品和标准溶液中加入10N氢氧化钠(NO.951011)以调节 pH 大于 11。样品值既可以用901型微处理器离子计直接读数, 也可以从校正曲线上得出。

B678 "The Determination of Ammonium Ion in Airborne Particulates With Selective Electrodes" Eagan, M.L.; DuBois, L. Anal. Chim. Acta. 1974, 20(5), 529.

样品加入法

(参看增量法)

样品减去法

(参看增量法)

阴离子

一种带有负电荷的离子如 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 和 S^{2-} 。

砷酸盐分析

AsO_4^{3-} 可用滴定法测定, 以94-09型氟离子电极及 90-01 型参比电极作为终点指示器, NaF溶液作滴定剂。滴定剂NaF可用0.1M NaF标准液(NO.940906)稀释配制。

分析: 在试样中添加过量的 $La(NO_3)_3$ 以沉淀砷酸盐, 过量的镧用 NaF 反滴定。习惯上可以作图或用格氏作图纸得出结果(参看格式作图)。

B477 "Micro-and Semimicro-Determination of Arsenate Using Ion Selective Electrodes" Selig, W. Microchim. Acta. 1973, 3, 349.

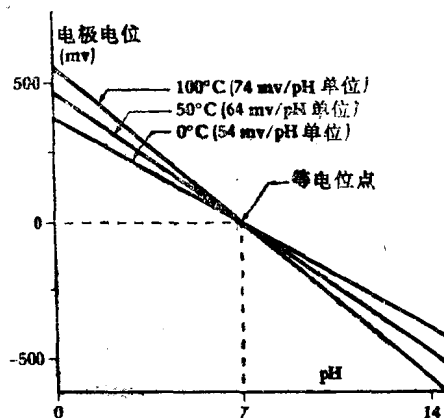
砷的分析

三价砷可用滴定法测定, 以96-78型或97-78型复合氧化还原电极作终点指示器, $KMnO_4$ 溶液作滴定剂。

LM9678 Model 96-78 Redox Electrode Instruction Manual, Orion Research.

自动温度补偿

这是pH示值的自动仪器调节器，以校正由于温度变化而引起的电极斜率变化。温度是电极测量基础能斯特方程斜率变化的唯一因素。每5℃电极斜率变化1mV(mV/pH单位)(参看图A—5)。在校准和测量时，必须调节pH计的斜率(或温度)以补偿这些变化。一般地说，自动温度补偿(ATC)采用一种探头，如一种铂电阻温度计。这探头通过铂元素的电阻变化来检测温度的变化。这探头的输出既可修正测量仪放大器的增量，亦可修正由测量仪模拟数字转换器的输出。



图A—5 典型的pH电极与温度的关系

最近，研究出一种称为“log R补偿”的技术。按照这种方法，温度的补偿是利用pH电极中的膜电阻作为温度的函数以校正斜率的变化。这样做，就不需要单独的自动温度补偿的探头(参看log R补偿)。

叠氮化合物的分析

叠氮化合物可用滴定法测定，以94-16型硫化银电极和90-02型参比电极作终点指示器， AgNO_3 作滴定剂。含有近似0.1毫克当量的叠氮化合物样品，用p-二氧杂环己烷(二噁烷)稀释5倍再滴定。用可读到0.1mv的仪器直读电极电位。

B359 “Microdetermination of Chloride and Azide by Sequential Titration”
Selig, W. *Microchim. Acta*, 1971, 1, 46.

B

底液

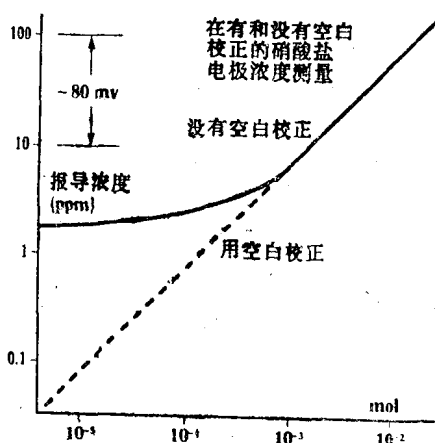
溶液中除了待测物质之外的所有其他物种。

空白

离子成份与样品溶液相同但不含被测物质的溶液。

空白校正

待测物质在空白溶液中的表观浓度，将此值从其后的样品读数中扣除(参看图B—1)。表观浓度受下列因素影响，如响应离子对空白的污染、在空白中存在电极干扰以及电极膜材料溶解度对空白的贡献等。当待测浓度接近于检出下限时，使用这技术。



图B—1 空白溶液中待测物浓度是由电极响应直线外推而得。校正值系读数中扣除空白

饲料中的硼

(参看植物组织中硼)

石墨微粒中的硼

由于硼是中子减速剂，为满足设计上的要求，需分析反应堆组件中硼。

分析：将含有至少1mg/L硼的样品与碳酸钠和过氧化钠在800℃熔融，熔块溶解于去离子水中，并用HCl中和。加热15min后，将样品冷却，用HCl调节pH到3~3.5。试液用0.1M NaOH滴定到pH为8。加入甘露糖醇，并用0.1M NaOH滴定到pH为9~9.5。甘露