

perfectION™ 蓝味卡册

**perfectION™**

复合钙离子电极  
成功的离子测量



**METTLER TOLEDO**

## 目录

|                   |           |
|-------------------|-----------|
| <b>1. 简介</b>      | <b>1</b>  |
| <b>2. 所需设备</b>    | <b>3</b>  |
| <b>3. 电极与测量设置</b> | <b>4</b>  |
| 电极准备              | 4         |
| 检查电极性能(斜率)        | 6         |
| 样品要求              | 7         |
| 测量提示              | 7         |
| 电极保存与维护           | 9         |
| 逐级稀释              | 11        |
| <b>4. 分析方法</b>    | <b>12</b> |
| 直接校准法             | 14        |
| 少量样品直接校准法         | 18        |
| 低浓度校准法            | 21        |
| 已知增量法             | 23        |
| 钙离子滴定法            | 30        |
| <b>5. 电极特性</b>    | <b>32</b> |
| 电极响应时间            | 32        |
| 重复性               | 33        |
| 检测限               | 33        |
| 电极寿命              | 33        |
| 温度的影响             | 34        |
| 络合剂与沉淀            | 35        |
| 干扰物               | 36        |
| pH 的影响            | 37        |
| 测量理论              | 38        |
| <b>6. 问题解答</b>    | <b>40</b> |
| 问题列表              | 42        |
| <b>7. 订货信息</b>    | <b>43</b> |
| <b>8. 电极参数</b>    | <b>45</b> |



## 1. 简介

此操作手册包括了钙离子选择性电极(ISE)的准备、操作和维护。同时介绍了分析方法、电极特性和测量理论。钙离子电极可快速、简单、精确、经济地测量水溶液中游离钙离子的浓度。

### **perfectION™ 复合钙离子电极**

参比电极和指示电极整合在一支电极中, 复合电极只需较少的溶液体积, 并减少了废弃物的产生。内置的Click & Clear™参比液络部避免了隔膜的堵塞并提供快速、稳定的读数。

perfectION™复合钙离子选择性电极提供含BNC接头(P/N 51344703)和适用于梅特勒-托利多滴定仪的Lemo接头(P/N 51344803)两款电极。



## 2. 所需设备

1. 梅特勒-托利多离子计, 例如台式仪表SevenMulti™ 或便携式仪表SevenGo pro™。梅特勒-托利多滴定仪, 例如Tx超越系列(T50, T70, T90)或G20紧凑型滴定仪

梅特勒-托利多复合离子选择性电极适用于配有BNC接头的任意品牌离子计

2. perfectION™ 复合钙离子选择性电极
3. 搅拌器
4. 容量瓶、量筒、烧杯、移液器。测量低浓度钙离子建议使用塑料实验器皿
5. 蒸馏水或去离子水
6. 离子参比液A (P/N 51344750)
7. 钙离子标准液1000 mg/L (P/N 51344771)
8. 钙离子强度调节剂(ISA) (P/N 51344761), 提供样品和标准品稳定的背景离子强度

## 3. 电极与测量设置

### 电极准备

注意：电极安装时，不要碰到敏感膜或参比小球。

1. 从塑料瓶中取出敏感部件，并妥善保存塑料瓶。确认敏感部件上已安装了两个O型圈。从包装盒中取出电极杆。
2. 旋开电极帽，电极帽和弹簧沿电缆线滑下。
3. 握住电极外壳，轻轻地将内电极从外壳中推出。将外壳沿电缆线滑出，外壳与内电极完全分开。
4. 一只手握住内电极中间，注意不要碰到参比小球。另一只手拧下内电极上的红色保存帽，并妥善保存。
5. 然后将敏感部件安装在内电极上。待敏感部件固定后，再多转1/4圈。此时敏感部件已牢固地安装在内电极上，切不可用力过度。
6. 握住电极电缆，把电极外壳、弹簧和电极帽滑回至内电极上。
7. 一只手握住电极外壳，注意不要碰到参比小球。另一只手轻轻地将电极帽拧到内电极上。感到阻力时应停止旋转电极帽。切不可用力过度或持续旋转。电极帽不可完全拧紧。如果内电极跟着电极帽一起旋转，表明电极帽拧得过紧，请旋开电极帽并重新安装。
8. 用拇指按下电极帽，确定内电极可自由伸缩，电极外壳可恢复至原位。
9. 在离子参比液A的瓶子上安装瓶嘴，打开瓶嘴使其竖直。把瓶嘴插入电极上的填充孔中，加入少量的参比液。

10. 一只手握住电极杆，用拇指按下电极帽，可排出几滴填充液。松开电极帽。
11. 如果电极外壳无法恢复原位，加入填充液，并重复第10步，直到电极外壳恢复到原位。
12. 向电极填充孔加入填充液。
13. 用蒸馏水清洗电极。测量前把电极浸泡在100 mg/L或 $10^{-2}$  mol/L钙离子标准液中1至2小时。

**注意：**

每天使用电极前添加填充液。填充液的液面应至少比烧杯中样品的液面高出2.5cm，确保适当的流速。测量过程中应打开填充孔。

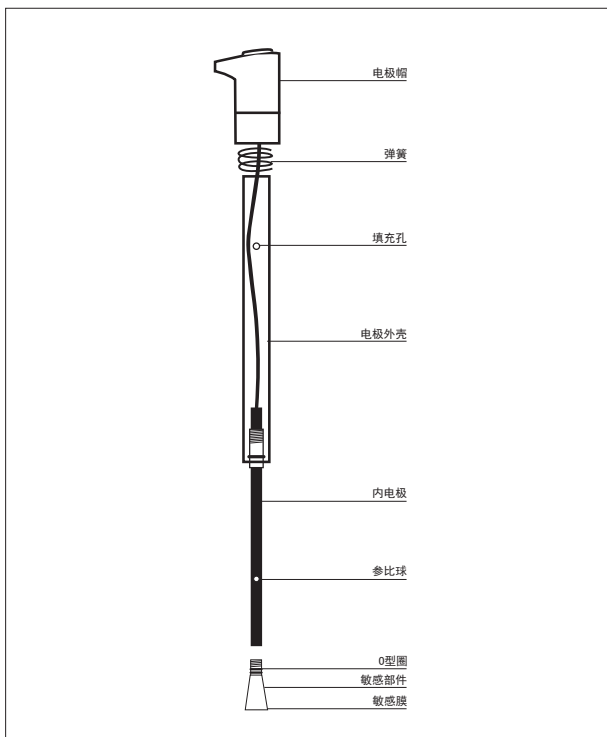


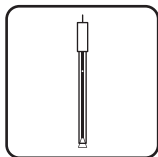
图 1 – perfectION™ 复合钙离子电极



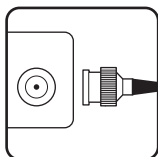
## 检查电极性能 (斜率)

可根据下面的步骤测量电极的斜率。斜率是指离子浓度每改变10倍相应电位值所改变的数值。斜率数值是判断电极性能的最有效方法。

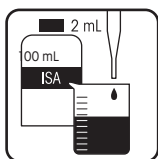
1. 如果电极干燥存放，按照**电极准备**章节描述，处理电极。



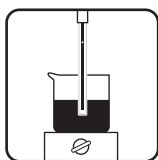
2. 连接电极和仪表。  
仪表切换至mV模式。



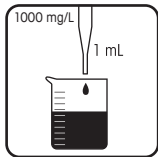
3. 移取100 mL蒸馏水和2 mL ISA至150 mL烧杯中，溶液充分搅拌。



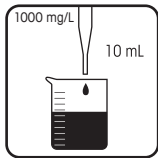
4. 用蒸馏水冲洗电极，用纸巾吸干水分。  
把电极浸入步骤3所准备的溶液中。



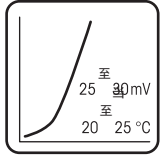
5. 选择0.1 mol/L或1000 mg/L的钙离子标准液。  
移取1 mL所选的标准液置于烧杯中，充分搅拌。当读数已稳定，记录电位值 (mV)。



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



7. 当溶液的温度在20至25 °C时, 两个电位值差应该25至30 mV左右。如果电位值差不在规定范围内, 查阅**问题解答**章节。



## 样品要求

所有的样品必须是水性溶液, 不可含有有机溶剂。

溶液的温度必须小于40 °C。

样品和标准液应该处于同一温度下。测量 $10^{-3}$  mol/L的钙离子标准液, 1 °C的波动会引起1.2%的误差。

所有的样品中不能含有干扰物。**干扰物**章节中列出了常见干扰物质。

所有的分析步骤中, 测量前所有样品和标准液中必须加入ISA溶液。

## 测量提示

钙离子测量的浓度单位有摩尔每升(mol/L)、毫克每升(mg/L)等浓度单位。

表 1 – 钙离子浓度单位的转换因子

| 摩尔/升 (mol/L) | mg/L $\text{Ca}^{2+}$ | mg/L $\text{CaCO}_3$ |
|--------------|-----------------------|----------------------|
| 1.0          | 40080                 | 100089               |
| $10^{-1}$    | 4008                  | 10008.9              |
| $10^{-2}$    | 400.8                 | 1000.89              |
| $10^{-3}$    | 40.1                  | 100.089              |
| $10^{-4}$    | 4.0                   | 10.0089              |

- 以相同的搅拌速度适当搅拌标准液和样品。为了防止磁力搅拌器产生的热量引起样品测量的误差,可在磁力搅拌器和烧杯之间放置小片绝缘材料,如聚苯乙烯泡沫塑料或纸板等。
- 使用新鲜的标准液进行校准。
- 测量间隔用蒸馏水冲洗电极(见**电极准备**)。甩动电极除去水滴,避免样品的交叉污染。不要用力刮擦电极敏感部件。
- 测量间隔,钙离子电极需要保存在 $10^{-2}$  mol/L或100 mg/L的钙离子标准液中。
- 为了更精确的测量,标准液和样品必须处于同一温度下。
- 每隔两小时校验电极。把电极浸入新鲜且浓度最低的标准液中。如果读数改变了2%,需要重新校准电极。
- 电极浸入溶液中,检查电极敏感表面是否有附着的气泡。电极反复浸入溶液中并轻轻敲击,可除去气泡。
- 对于高离子强度样品,配制与样品背景成份相似的标准液。
- 测量时应打开填充孔,确保参比液流速稳定。
- 若电极测量过较脏、粘稠样品或电极响应缓慢,需排空电解液,保持液络部打开,用蒸馏水冲洗。排空电极中残留的液体,重新填充新鲜的参比液。按下电极帽待电解液滴出,松开电极帽,再填充足够量的电解液。
- 校准和测量时,从低浓度的标准液或样品开始。

# 电极保存与维护

## 电极保存

电极测量间隔和三天内，电极保存在 $10^{-2}$  mol/L或100 mg/L的钙离子标准液中。避免电极中的填充液蒸发，否则会导致结晶的形成。

若电极保存超过一周，需排干电极内部溶液，用蒸馏水冲洗参比池。拆卸电极，敏感部件保存在玻璃瓶中。

1. 握住电极外壳，旋开电极帽，电极帽和弹簧沿电缆线滑下。
2. 轻轻地将内电极从外壳中推出，露出敏感部件。
3. 用蒸馏水仔细冲洗内电极和敏感部件。轻轻地用纸巾把水吸干，注意不能损坏敏感部件。
4. 从内电极上仔细地旋下敏感部件，注意不要碰到敏感膜。
5. 将钙离子敏感部件保存在玻璃瓶中。轻轻地用纸巾擦干内电极和O型圈区域，重新安装内电极和外壳，并干燥存放。

## 更换钙离子敏感部件

多聚物膜电极的敏感膜会慢慢发生老化，表现为斜率低、漂移、重复性差和对低浓度样品响应时间长。更换敏感部件，可以恢复电极性能。常规实验操作，每个敏感部件可以使用大约6个月，敏感部件的实际寿命由所测试样品类型所决定。

排空电极，并用蒸馏水冲洗参比池。握住电极外壳，旋开电极帽。电极帽和弹簧沿电缆线滑下。轻轻地将内电极从外壳中推出，露出敏感部件。用蒸馏水仔细冲洗内电极和敏感部件。轻轻地用纸巾把水吸干，注意不能损坏敏感部件。从内电极上仔细地旋下旧的敏感部件。使用新的钙离子敏感部件(P/N 51344850)，参照**电极准备**章节中详细的指导安装电极。

### 冲洗复合钙离子电极

如果电极外壳和内部锥形敏感部件接触区域被样品或填充液沉淀堵塞，使用参比填充液或蒸馏水冲洗参比池

1. 一只手握住电极体，用拇指按下电极帽，排空参比池。
2. 向参比池中反复加入并排空蒸馏水，直到除去电极中的样品或沉淀物。
3. 向填充孔中加入新鲜的填充液。

## 逐级稀释

配制标准液最好的方法是采用逐级稀释。逐级稀释指使用容量瓶稀释初始配制的标准液，得到第二个标准液。再稀释第二个标准液，配制得到第三个标准液。以此类推，直到获得所需要的标准液。

1. **配制100 mg/L钙离子标准液** - 移取10 mL的1000 mg/L标准液至100 mL的容量瓶中。用去离子水稀释至刻度线，并充分混匀。
2. **配制10 mg/L离子标准液** - 移取10 mL的100 mg/L标准液至100mL的容量瓶中。用去离子水稀释至刻度线，并充分混匀。
3. **配制1 mg/L离子标准液** - 移取10 mL 的10 mg/L标准液至100 mL的容量瓶中。用去离子水稀释至刻度线，并充分混匀。

使用下列公式配制各种浓度标准液：

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2$$

$C_1$  = 初始标准液浓度

$V_1$  = 初始标准液体积

$C_2$  = 稀释后的标准液浓度

$V_2$  = 稀释后的标准液体积

例如，使用4008 mg/L的钙离子标准液，配制100 mL的100 mg/L钙离子标准液：

$C_1$  = 4008 mg/L 钙离子

$V_1$  = 未知

$C_2$  = 100 mg/L 钙离子

$V_2$  = 100 mL

$4008 \text{ mg/L} * V_1 = 100 \text{ mg/L} * 100 \text{ mL}$

$V_1 = (100 \text{ mg/L} * 100 \text{ mL}) / 4008 \text{ mg/L} = 2.5 \text{ mL}$

## 4. 分析方法

测量可以运用很多种分析方法。下面分别介绍各种方法。

**直接校准法** 步骤简单，适用于测量大多数样品。仅需一台仪表即可测量各种样品。先用一系列的标准液进行校准，再通过样品与标准液电位的比较得到样品的离子浓度。所有溶液中需要加入ISA溶液，保证样品和标准液具有相似的离子强度。

**低浓度校准法** 与直接校准法相似。此方法适用于钙离子浓度小于0.4 mg/L或 $10^{-5}$  mol/L的待测样品。为了补偿电极在此浓度范围内非线性响应，至少需要进行3点校准。按照特殊的标准液配制方法可配制低浓度的标准液。

**增量法** 由于无需校准，增量法是一种非常有用的测量方法。下面将介绍各种不同的增量分析方法。增量法可测量含过量（50至100倍）络合剂的样品中特定离子浓度。和直接校准法一样，增量法可使用任意浓度单位。

- **已知增量法** 用于测量浓度较低的样品，可用于核对直接校准法的测量结果（无络合剂存在），或在含有过量络合剂的样品溶液中测量离子的浓度。将电极浸入在样品溶液中，再加入一系列整数倍的待测离子标准液。从加入前后电位的变化，可计算得到样品的初始浓度。

**已知减量法** 是一种定量的分析技术，逐渐加入能与样品中待测离子进行反应的滴定剂，测量待测离子浓度。由于离子电极不会受到浊度或色度的影响，所以可使用离子电极判断滴定反应的终点。滴定法的精度比直接校准法高10倍。

|                                   | 直接校<br>准法 | 少量样<br>品直接<br>校准法 | 低浓度<br>测量法 | 已知增<br>量法 | 滴定法 |
|-----------------------------------|-----------|-------------------|------------|-----------|-----|
| [Ca <sup>2+</sup> ] < 0.4<br>mg/L |           |                   | ✓          |           |     |
| [Ca <sup>2+</sup> ] > 0.4<br>mg/L | ✓         |                   |            | ✓         | ✓   |
| [Ca <sup>2+</sup> ] > 1.0<br>mg/L |           | ✓                 |            |           |     |
| 增加精确度                             |           |                   |            |           | ✓   |
| 特殊样品                              |           |                   |            | ✓         |     |
| 少量样品                              |           | ✓                 |            | ✓         |     |
| 大量的样品                             | ✓         |                   | ✓          | ✓         |     |
| 减少试剂<br>用量                        |           | ✓                 |            |           |     |
| 野外测量                              |           | ✓                 |            |           |     |
| 离子强度大<br>于 0.1 M                  | ✓         |                   |            | ✓         |     |



## 直接校准法

### 典型的直接校准曲线

直接校准法中，校准曲线由仪表程序或半对数坐标纸所生成。以标准液的电位与浓度分别为纵座标与对数横座标作图。在校准曲线的线性区域内，只需两点就能确定一条校准曲线。而在非线性区域内，则需要更多的校准点才能确定。当电极响应呈线性时，可使用直接校准法；对于非线性区域内测量请参阅**低浓度校准法**。

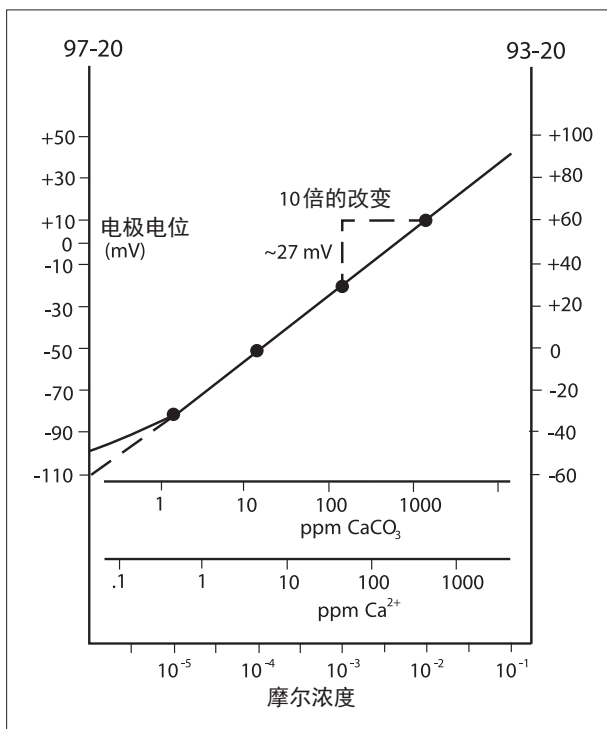


图 2 – 典型的直接校准曲线

## 直接校准法

测量中等或较高浓度的样品，建议按照下面的直接校准法操作。样品的浓度必须位于电极线性范围内，钙离子浓度大于0.4 mg/L 或  $10^{-5}$  mol/L。虽然可以用多点校准，一般两点校准已经足够了。使用离子计时，直接从仪表读取样品浓度。若使用电位mV计，可在半对数绘图纸上绘制校准曲线，或使用电子表格或图表软件的线性回归公式（浓度值需要求对数）获得校准曲线。

## 校准提示

- 标准液的浓度应该可以涵盖待测样品的浓度范围。
- 每100 mL的标准液或样品中加入2 mL 的ISA溶液。
- 离子强度高的溶液，离子强度大于0.1 mol/L，需要配制与样品成份相似的标准液，或使用已知增量法测量。
- 校准时，先校准低浓度的标准液，再逐渐校准高浓度的标准液。

## 直接校准法设置

1. 按**电极准备**章节，准备电极。
2. 将电极连接至仪表上。
3. 配制至少两个浓度相差10倍的标准液，两个标准液的浓度应该可以涵盖待测样品的浓度范围。根据测量的要求，标准液测量单位可选择任意浓度单位。参阅**逐级稀释**章节，了解如何配制标准液。所有的标准液和样品必须处于同一温度下。关于温度对电极性能影响的更多知识，请参阅**温度的影响**章节。

## 仪表离子模式直接校准法步骤

注意：参阅仪表说明书获得更详细的信息。

1. 量取100 mL的浓度最低的标准液和 2 mL的ISA至150 mL烧杯中，溶液充分搅拌。
2. 用蒸馏水冲洗电极，吸干水分后浸入浓度最低的标准液中。待读数稳定后，根据仪表说明书描述调节读数为标准液数值。
3. 量取100 mL的第二个浓度较高的标准液和 2 mL的ISA至第二个150 mL烧杯中，溶液充分搅拌。
4. 用蒸馏水冲洗电极，吸干水分后浸入浓度较高的标准液中。
5. 待读数稳定后，根据仪表说明书描述调节读数为第二个标准液数值。记录斜率结果。当标准液温度为20至 25 °C时，斜率应该在25至30 mV之间。
6. 量取100 mL的样品和 2 mL的 ISA至150 mL的干净烧杯中，溶液充分搅拌。
7. 用蒸馏水冲洗电极，吸干水分后浸入样品溶液中。仪表屏幕上将会显示样品的浓度。

*注意：只要溶液与 ISA比例保持50:1，也可使用其它体积的溶液。*

## 仪表电位模式直接校准法步骤

注意：参阅仪表说明书获得更详细的信息。

1. 仪表选择电位mV模式。
2. 量取100 mL 的浓度最低的标准液和2 mL的 ISA至150 mL烧杯中，溶液充分搅拌。
3. 用蒸馏水冲洗电极，吸干水分后浸入浓度最低的标准液中。待读数稳定后，记录电位值和相应的标准液浓度。
4. 量取100 mL的第二个浓度较高的标准液和2 mL的 ISA 至第二个150 mL烧杯中，溶液充分搅拌。
5. 用蒸馏水冲洗电极，吸干水分后浸入浓度较高的标准液中。待读数稳定后，记录电位值和相应的标准液浓度。
6. 使用半对数绘图纸，以电位值为纵坐标，标准液浓度为对数横坐标绘制校准曲线。
7. 量取100 mL的样品和 2 mL 的 ISA 至150 mL的干净烧杯中，溶液充分搅拌。
8. 用蒸馏水冲洗电极，吸干水分后浸入样品中。待读数稳定后，记录电位值。
9. 使用第6步所得的标准曲线，计算得样品浓度。

*注意：只要溶液与 ISA比例保持50:1，也可使用其它体积的溶液。*

## 少量样品直接校准法

perfectION™ 复合钙离子电极的独特设计,可以满足各种测量的要求。由于Click & Clear™参比系统,使用改进的直接测量法,该电极可以测量体积低至5 mL 的样品。由于所需溶液体积减少了,钙离子标准液和ISA溶液的体积也相应的减少了。样品的浓度应该大于1 mg/L或 $10^{-4}$  mol/L。虽然可以用多点校准,一般两点校准已经足够了。只要溶液体积能覆盖电极底部,按照下面的操作步骤,即可测量25 mL或更少的样品。

### 校准提示

- 标准液的浓度应该可以涵盖待测样品的浓度范围。
- 标准液或样品与ISA的比例保持50:1。
- 离子强度高的溶液,离子强度大于0.1 mol/L,需要配制与样品成份相似的标准液,或使用已知增量法测量。
- 校准时,先校准低浓度的标准液,再逐渐校准高浓度的标准液。
- 使用与样品相同体积的标准液进行校准。

## 少量样品直接校准法设置

1. 按**电极准备**章节，准备电极。
2. 将电极连接至仪表上。
3. 配制至少两个浓度相差10倍的标准液，两个标准液的浓度应该可以涵盖待测样品的浓度范围。根据测量的要求，标准液测量单位可选择任意浓度单位。参阅**逐级稀释**章节，了解如何配制标准液。所有的标准液和样品必须处于同一温度下。关于温度对电极性能影响的更多知识，请参阅**温度的影响**章节。

## 仪表离子模式少量样品直接校准法步骤

注意：参阅仪表说明书获得更详细的信息。

1. 量取25 mL的浓度最低的标准液和0.5 mL的ISA至50 mL烧杯中，溶液充分搅拌。
2. 用蒸馏水冲洗电极，吸干水分后浸入浓度最低的标准液中。待读数稳定后，根据仪表说明书描述调节读数为标准液数值。
3. 量取25 mL的第二个浓度较高的标准液和0.5 mL的ISA至第二个50 mL烧杯中，溶液充分搅拌。
4. 用蒸馏水冲洗电极，吸干水分后浸入浓度较高的标准液中。待读数稳定后，根据仪表说明书描述调节读数为第二个标准液数值。
5. 记录斜率结果。当标准液温度为20 至 25 °C时，斜率应该在25 至 30 mV之间。
6. 量取25 mL的样品和0.5 mL 的ISA至50 mL 的干净烧杯中，溶液充分搅拌。
7. 用蒸馏水冲洗电极，吸干水分后浸入样品溶液中。仪表屏幕上将会显示样品的浓度。

*注意：只要溶液与ISA比例保持50:1，也可使用其它体积的溶液。*

## 仪表电位模式少量样品直接校准法步骤

注意：参阅仪表说明书获得更详细的信息。

1. 仪表选择电位mV模式。
2. 量取25 mL的浓度最低的标准液和0.5 mL的ISA至50 mL烧杯中，溶液充分搅拌。
3. 用蒸馏水冲洗电极，吸干水分后浸入浓度最低的标准液中。待读数稳定后，记录电位值和相应的标准液浓度。
4. 量取25 mL的第二个浓度较高的标准液和0.5 mL的ISA至第二个50 mL烧杯中，溶液充分搅拌。
5. 用蒸馏水冲洗电极，吸干水分后浸入浓度较高的标准液中。待读数稳定后，记录电位值和相应的标准液浓度。
6. 使用半对数绘图纸，以电位值为纵坐标，标准液浓度为对数横坐标绘制校准曲线。
7. 量取25 mL的样品和0.5 mL的ISA至50 mL的干净烧杯中，溶液充分搅拌。
8. 用蒸馏水冲洗电极，吸干水分后浸入样品中。待读数稳定后，记录电位值。
9. 使用第6步所得的标准曲线，计算得样品浓度。

*注意：只要溶液与ISA比例保持50:1，也可使用其它体积的溶液。*

## 低浓度校准法

此方法适用于钙离子浓度小于 $0.4\text{ mg/L}$  ( $1\times 10^{-5}\text{ mol/L}$ ) 的溶液。对于钙离子浓度低, 但离子强度高的溶液(大于 $10^{-1}\text{ mol/L}$ ) , 需要配制与样品成份相似的标准液, 再按照此方法测量。

为了精确的测量, 需注意以下事项:

- 配制至少3个标准液, 标准液的浓度可以涵盖待测样品的浓度。
- 向标准液和样品中添加低浓度ISA。
- 测量低浓度钙离子样品, 必须使用塑料试验器皿。
- 电极需要足够的稳定时间。测量低浓度样品, 需要更长的响应时间。
- 标准液和样品的搅拌速度应相同。

### 低浓度校准法设置

1. 按**电极准备**章节, 准备电极。
2. 将电极连接至仪表上。选择电位mV模式。
3. 配制低浓度 ISA: 移取 $25\text{ mL}$  ISA溶液至 $100\text{ mL}$ 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度线。测量低浓样品必须使用低浓度ISA溶液。
4. 选择含 $10\text{ mg/L}$ 钙离子的 $\text{CaCO}_3$ 溶液或 $10^{-4}\text{ mol/L}$   $\text{CaCl}_2$ 溶液作为钙离子标准液。



## 低浓度校准和测量步骤

1. 量取100 mL的蒸馏水和1 mL的低浓度ISA至150 mL烧杯中。
2. 用蒸馏水冲洗电极，吸干水分，浸入烧杯中，溶液充分搅拌。
3. 参照表2的步骤，加入相应体积的10 mg/L或 $10^{-4}$  mol/L钙离子标准液。每次加入后，记录稳定的电位mV读数。
4. 在半对数绘图纸上，以电位值为纵坐标，浓度值为对数横坐标作图。每天使用新鲜的标准液，绘制新的校准曲线。
5. 量取100 mL的样品和1 mL的低浓度ISA至150 mL干净烧杯中。用蒸馏水冲洗电极，吸干水分后浸入样品溶液中。
6. 充分搅拌后，记录稳定的电位mV读数。
7. 根据低浓度校准曲线，使用所测量的电位值，即可计算样品浓度。

表 2- 低浓度测量校准曲线

加入标准液至100mL蒸馏水与1mL低浓度ISA溶液中

| 步骤 | 移液管体积 | 加入<br>体积 | 浓度<br>mg/L | mol/L                |
|----|-------|----------|------------|----------------------|
| 1  | 1 mL  | 0.1 mL   | 0.01       | $1.0 \times 10^{-7}$ |
| 2  | 1 mL  | 0.1 mL   | 0.02       | $2.0 \times 10^{-7}$ |
| 3  | 1 mL  | 0.2 mL   | 0.04       | $3.9 \times 10^{-7}$ |
| 4  | 1 mL  | 0.2 mL   | 0.06       | $6.0 \times 10^{-7}$ |
| 5  | 1 mL  | 0.4 mL   | 0.10       | $9.8 \times 10^{-7}$ |
| 6  | 2 mL  | 2.0 mL   | 0.29       | $2.9 \times 10^{-6}$ |
| 7  | 2 mL  | 2.0 mL   | 0.47       | $4.7 \times 10^{-6}$ |

## 已知增量法

由于无需校准曲线, 使用已知增量法测量位于电极线性范围(钙离子浓度大于0.4 mg/L或 $10^{-5}$  mol/L)的样品非常方便。可用于核对直接校准法的测量结果, 或在含有过量络合剂的样品中测量某种离子的浓度。需要测量加入标准液前后样品电位的变化。

为了精确的测量, 需注意以下事项:

- 加入标准液后, 样品浓度应该加倍。
- 应预先知道样品溶液浓度范围(3倍之内)。
- 样品中没有络合剂, 或者含过量的络合剂。
- 加入标准液前后, 未络合离子与络合离子的比率不变。
- 所有样品和标准液应该处于同一温度下。
- 对于两步或多步增量法, 最终加入的标准液浓度应改为样品浓度的10至100倍。
- 测量前每100 mL样品中加入2 mL ISA溶液。

## 已知增量法设置

1. 按**电极准备**章节，准备电极。
2. 将电极连接至仪表上。
3. 配制标准液，应使其添加后样品钙离子浓度加倍。参考表**3**。
4. 按**检查电极性能（斜率）**章节，确定电极斜率。
5. 用蒸馏水冲洗电极。

表 3 – 已知增量法指导

| 加入体积   | 标准液浓度     |
|--------|-----------|
| 1 mL   | 样品浓度100 倍 |
| 5 mL   | 样品浓度20 倍  |
| 10 mL* | 样品浓度10 倍  |

\* 常见使用体积。

## 仪表已知增量法模式测量步骤

注意：参阅仪表说明书获得更详细的信息。

1. 仪表选择已知增量法模式。
2. 量取100 mL的样品和2 mL ISA至烧杯中。用蒸馏水冲洗电极，把电极浸入样品中溶液充分搅拌。
3. 待读数稳定，按仪表说明书设置仪表。
4. 移取适量的标准液加入烧杯中。溶液充分搅拌。
5. 待读数稳定后，记录样品浓度。

## 仪表电位模式已知增量法步骤

1. 仪表选择相对电位模式。如果仪表没有相对电位模式，可选择电位模式。
2. 量取100 mL的样品和2 mL的ISA至150 mL烧杯中。溶液充分搅拌。
3. 用蒸馏水冲洗电极，吸干水分后浸入烧杯中。待读数稳定后，记录电位值 (mV) 。
4. 移取适量的标准液加入烧杯中。溶液充分搅拌。
5. 待读数稳定，记录电位值(mV) 。  
前后两个电位之差为 $\Delta E$ 。
6. 按表5查出电位变化 $\Delta E$ 所对应的Q值。所加入标准液的浓度乘以Q值即得到样品初始浓度：

$$C_{\text{样品}} = Q * C_{\text{标准液}}$$

$$C_{\text{标准液}} = \text{标准液浓度}$$

$$C_{\text{样品}} = \text{样品浓度}$$

$$Q = \text{从表5中查得的数值}$$

表中的Q值由体积变化10%的情况下计算所得。不同斜率及体积变化下的Q值计算公式如下：

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

$$Q = \text{从表5中查得的数值}$$

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

$$S = \text{电极斜率}$$

$$p = \text{标准液体积/样品和ISA体积}$$

$$r = \text{样品和ISA体积/样品体积}$$

## 使用Excel电子表格软件用已知增量法计算样品浓度

使用电子表格计算已知增量法结果更为方便,可以使用任意比例的添加量。常用的工作表见表4。表中所示的数值仅为举例,但实际使用时公式和位置应该完全一致。

表4 - 使用Excel计算已知增量法

| A  | B                  | C                          |
|----|--------------------|----------------------------|
| 1  |                    | 输入数值                       |
| 2  | 样品和ISA体积 (mL)      | 102                        |
| 3  | 加入体积 (mL)          | 10                         |
| 4  | 加入浓度               | 10                         |
| 5  | 样品体积               | 100                        |
| 6  | 初始电位读数 (mV)        | 45.3                       |
| 7  | 终止电位读数 (mV)        | 63.7                       |
| 8  | 电极斜率               | 28.2                       |
| 9  |                    |                            |
| 10 |                    | 计算值                        |
| 11 | $\Delta E$         | =C7 - C6                   |
| 12 | 溶液体积比              | =C3/C2                     |
| 13 | 反对数                | =10^ (C11/C8)              |
| 14 | 样品体积比              | =C2/C5                     |
| 15 | Q 值                | =C12*C14/(((1+C12)*C13)-1) |
| 16 | 样品浓度, 单位与加入标准液单位一致 | =C15*C4                    |

表 5 - 体积改变10%对应的Q值, 斜率(第一行)的单位为mV/10倍浓度

| $\Delta E$ | Q 浓度比  |        |        |        |
|------------|--------|--------|--------|--------|
|            | 28.6   | 29.1   | 29.6   | 30.1   |
| 2.5        | 0.2917 | 0.2957 | 0.2996 | 0.3035 |
| 2.6        | 0.2827 | 0.2867 | 0.2906 | 0.2944 |
| 2.7        | 0.2742 | 0.2781 | 0.2820 | 0.2858 |
| 2.8        | 0.2662 | 0.2700 | 0.2738 | 0.2775 |
| 2.9        | 0.2585 | 0.2623 | 0.2660 | 0.2697 |
| 3.0        | 0.2512 | 0.2550 | 0.2586 | 0.2623 |
| 3.1        | 0.2443 | 0.2480 | 0.2516 | 0.2552 |
| 3.2        | 0.2377 | 0.2413 | 0.2449 | 0.2484 |
| 3.3        | 0.2314 | 0.2349 | 0.2384 | 0.2419 |
| 3.4        | 0.2253 | 0.2288 | 0.2323 | 0.2357 |
| 3.5        | 0.2196 | 0.2230 | 0.2264 | 0.2298 |
| 3.6        | 0.2140 | 0.2174 | 0.2208 | 0.2241 |
| 3.7        | 0.2087 | 0.2121 | 0.2154 | 0.2187 |
| 3.8        | 0.2037 | 0.2070 | 0.2102 | 0.2135 |
| 3.9        | 0.1988 | 0.2020 | 0.2052 | 0.2084 |
| 4.0        | 0.1941 | 0.1973 | 0.2005 | 0.2036 |
| 4.1        | 0.1896 | 0.1927 | 0.1959 | 0.1990 |
| 4.2        | 0.1852 | 0.1884 | 0.1914 | 0.1945 |
| 4.3        | 0.1811 | 0.1841 | 0.1872 | 0.1902 |
| 4.4        | 0.1770 | 0.1801 | 0.1831 | 0.1861 |
| 4.5        | 0.1732 | 0.1762 | 0.1791 | 0.1821 |
| 4.6        | 0.1694 | 0.1724 | 0.1753 | 0.1782 |
| 4.7        | 0.1658 | 0.1687 | 0.1716 | 0.1745 |
| 4.8        | 0.1623 | 0.1652 | 0.1680 | 0.1709 |
| 4.9        | 0.1590 | 0.1618 | 0.1646 | 0.1674 |
| 5.0        | 0.1557 | 0.1585 | 0.1613 | 0.1640 |
| 5.1        | 0.1525 | 0.1553 | 0.1580 | 0.1608 |
| 5.2        | 0.1495 | 0.1522 | 0.1549 | 0.1576 |
| 5.3        | 0.1465 | 0.1492 | 0.1519 | 0.1546 |
| 5.4        | 0.1437 | 0.1463 | 0.1490 | 0.1516 |
| 5.5        | 0.1409 | 0.1435 | 0.1461 | 0.1487 |
| 5.6        | 0.1382 | 0.1408 | 0.1434 | 0.1459 |
| 5.7        | 0.1356 | 0.1382 | 0.1407 | 0.1432 |
| 5.8        | 0.1331 | 0.1356 | 0.1381 | 0.1406 |
| 5.9        | 0.1306 | 0.1331 | 0.1356 | 0.1381 |
| 6.0        | 0.1282 | 0.1307 | 0.1331 | 0.1356 |
| 6.1        | 0.1259 | 0.1283 | 0.1308 | 0.1332 |
| 6.2        | 0.1236 | 0.1260 | 0.1284 | 0.1308 |
| 6.3        | 0.1214 | 0.1238 | 0.1262 | 0.1285 |
| 6.4        | 0.1193 | 0.1217 | 0.1240 | 0.1263 |
| 6.5        | 0.1172 | 0.1195 | 0.1219 | 0.1242 |
| 6.6        | 0.1152 | 0.1175 | 0.1198 | 0.1221 |
| 6.7        | 0.1132 | 0.1155 | 0.1178 | 0.1200 |
| 6.8        | 0.1113 | 0.1136 | 0.1158 | 0.1180 |
| 6.9        | 0.1094 | 0.1117 | 0.1139 | 0.1161 |
| 7.0        | 0.1076 | 0.1098 | 0.1120 | 0.1142 |
| 7.1        | 0.1058 | 0.1080 | 0.1102 | 0.1123 |
| 7.2        | 0.1041 | 0.1063 | 0.1084 | 0.1105 |
| 7.3        | 0.1024 | 0.1045 | 0.1067 | 0.1088 |
| 7.4        | 0.1008 | 0.1029 | 0.1050 | 0.1071 |

| $\Delta E$ | Q 浓度比  |        |        |        |
|------------|--------|--------|--------|--------|
|            | 28.6   | 29.1   | 29.6   | 30.1   |
| 7.5        | 0.0992 | 0.1012 | 0.1033 | 0.1054 |
| 7.8        | 0.0946 | 0.0966 | 0.0986 | 0.1006 |
| 8.0        | 0.0917 | 0.0936 | 0.0956 | 0.0976 |
| 8.3        | 0.0876 | 0.0895 | 0.0914 | 0.0933 |
| 8.5        | 0.0850 | 0.0869 | 0.0887 | 0.0906 |
| 8.8        | 0.0813 | 0.0831 | 0.0849 | 0.0868 |
| 9.0        | 0.0790 | 0.0808 | 0.0825 | 0.0843 |
| 9.3        | 0.0757 | 0.0774 | 0.0791 | 0.0809 |
| 9.5        | 0.0736 | 0.0753 | 0.0770 | 0.0787 |
| 9.8        | 0.0706 | 0.0722 | 0.0739 | 0.0755 |
| 10.0       | 0.0687 | 0.0703 | 0.0719 | 0.0735 |
| 10.3       | 0.0660 | 0.0675 | 0.0691 | 0.0707 |
| 10.5       | 0.0642 | 0.0658 | 0.0673 | 0.0689 |
| 10.8       | 0.0617 | 0.0633 | 0.0648 | 0.0663 |
| 11.0       | 0.0602 | 0.0617 | 0.0631 | 0.0646 |
| 11.3       | 0.0579 | 0.0593 | 0.0608 | 0.0623 |
| 11.5       | 0.0564 | 0.0579 | 0.0593 | 0.0607 |
| 11.8       | 0.0544 | 0.0558 | 0.0572 | 0.0585 |
| 12.0       | 0.0530 | 0.0544 | 0.0558 | 0.0572 |
| 12.3       | 0.0511 | 0.0525 | 0.0538 | 0.0551 |
| 12.5       | 0.0499 | 0.0512 | 0.0525 | 0.0539 |
| 12.8       | 0.0481 | 0.0494 | 0.0507 | 0.0520 |
| 13.0       | 0.0470 | 0.0483 | 0.0495 | 0.0508 |
| 13.3       | 0.0454 | 0.0466 | 0.0478 | 0.0491 |
| 13.5       | 0.0443 | 0.0455 | 0.0468 | 0.0480 |
| 13.8       | 0.0428 | 0.0440 | 0.0452 | 0.0464 |
| 14.0       | 0.0419 | 0.0430 | 0.0442 | 0.0454 |
| 14.3       | 0.0404 | 0.0416 | 0.0427 | 0.0439 |
| 14.5       | 0.0395 | 0.0407 | 0.0418 | 0.0429 |
| 14.8       | 0.0382 | 0.0393 | 0.0404 | 0.0416 |
| 15.0       | 0.0374 | 0.0385 | 0.0396 | 0.0407 |
| 15.5       | 0.0354 | 0.0365 | 0.0375 | 0.0386 |
| 16.0       | 0.0335 | 0.0345 | 0.0356 | 0.0366 |
| 16.5       | 0.0318 | 0.0328 | 0.0337 | 0.0347 |
| 17.0       | 0.0302 | 0.0311 | 0.0320 | 0.0330 |
| 17.5       | 0.0286 | 0.0295 | 0.0305 | 0.0314 |
| 18.0       | 0.0272 | 0.0281 | 0.0290 | 0.0298 |
| 18.5       | 0.0258 | 0.0267 | 0.0275 | 0.0284 |
| 19.0       | 0.0246 | 0.0254 | 0.0262 | 0.0270 |
| 19.5       | 0.0234 | 0.0242 | 0.0250 | 0.0258 |
| 20.0       | 0.0223 | 0.0230 | 0.0238 | 0.0246 |
| 20.5       | 0.0212 | 0.0219 | 0.0227 | 0.0234 |
| 21.0       | 0.0202 | 0.0209 | 0.0216 | 0.0224 |
| 21.5       | 0.0192 | 0.0199 | 0.0206 | 0.0213 |
| 22.0       | 0.0183 | 0.0190 | 0.0197 | 0.0204 |
| 22.5       | 0.0175 | 0.0181 | 0.0188 | 0.0195 |
| 23.0       | 0.0167 | 0.0173 | 0.0179 | 0.0186 |
| 23.5       | 0.0159 | 0.0165 | 0.0171 | 0.0178 |
| 24.0       | 0.0152 | 0.0158 | 0.0164 | 0.0170 |
| 24.5       | 0.0145 | 0.0151 | 0.0157 | 0.0162 |

| $\Delta E$ | Q 浓度比  |        |        |        |
|------------|--------|--------|--------|--------|
|            | 28.6   | 29.1   | 29.6   | 30.1   |
| 25.0       | 0.0139 | 0.0144 | 0.0150 | 0.0155 |
| 25.5       | 0.0132 | 0.0138 | 0.0143 | 0.0149 |
| 26.0       | 0.0126 | 0.0132 | 0.0137 | 0.0142 |
| 26.5       | 0.0121 | 0.0126 | 0.0131 | 0.0136 |
| 27.0       | 0.0116 | 0.0120 | 0.0125 | 0.0131 |
| 27.5       | 0.0110 | 0.0115 | 0.0120 | 0.0125 |
| 28.0       | 0.0106 | 0.0110 | 0.0115 | 0.0120 |
| 28.5       | 0.0101 | 0.0106 | 0.0110 | 0.0115 |
| 29.0       | 0.0097 | 0.0101 | 0.0105 | 0.0110 |
| 29.5       | 0.0093 | 0.0097 | 0.0101 | 0.0105 |
| 30.5       | 0.0085 | 0.0089 | 0.0093 | 0.0097 |
| 31.5       | 0.0078 | 0.0081 | 0.0085 | 0.0089 |
| 32.0       | 0.0074 | 0.0078 | 0.0082 | 0.0085 |
| 32.5       | 0.0071 | 0.0075 | 0.0078 | 0.0082 |
| 33.0       | 0.0068 | 0.0072 | 0.0075 | 0.0079 |
| 33.5       | 0.0065 | 0.0069 | 0.0072 | 0.0076 |
| 34.0       | 0.0063 | 0.0066 | 0.0069 | 0.0072 |
| 34.5       | 0.0060 | 0.0063 | 0.0066 | 0.0070 |
| 35.0       | 0.0058 | 0.0061 | 0.0064 | 0.0067 |
| 35.5       | 0.0055 | 0.0058 | 0.0061 | 0.0064 |
| 36.0       | 0.0053 | 0.0056 | 0.0059 | 0.0062 |
| 36.5       | 0.0051 | 0.0053 | 0.0056 | 0.0059 |
| 37.0       | 0.0049 | 0.0051 | 0.0054 | 0.0057 |
| 37.5       | 0.0047 | 0.0049 | 0.0052 | 0.0055 |
| 38.0       | 0.0045 | 0.0047 | 0.0050 | 0.0052 |
| 38.5       | 0.0043 | 0.0045 | 0.0048 | 0.0050 |
| 39.0       | 0.0041 | 0.0043 | 0.0046 | 0.0048 |
| 39.5       | 0.0039 | 0.0042 | 0.0044 | 0.0046 |
| 40.0       | 0.0038 | 0.0040 | 0.0042 | 0.0045 |
| 40.5       | 0.0036 | 0.0038 | 0.0041 | 0.0043 |
| 41.0       | 0.0035 | 0.0037 | 0.0039 | 0.0041 |
| 41.5       | 0.0033 | 0.0035 | 0.0037 | 0.0040 |
| 42.0       | 0.0032 | 0.0034 | 0.0036 | 0.0038 |
| 42.5       | 0.0031 | 0.0033 | 0.0035 | 0.0037 |
| 43.0       | 0.0029 | 0.0031 | 0.0033 | 0.0035 |
| 43.5       | 0.0028 | 0.0030 | 0.0032 | 0.0034 |
| 44.0       | 0.0027 | 0.0029 | 0.0031 | 0.0032 |
| 44.5       | 0.0026 | 0.0028 | 0.0029 | 0.0031 |
| 45.0       | 0.0025 | 0.0027 | 0.0028 | 0.0030 |
| 45.5       | 0.0024 | 0.0026 | 0.0027 | 0.0029 |
| 46.0       | 0.0023 | 0.0024 | 0.0026 | 0.0028 |
| 57.5       | 0.0099 | 0.0103 | 0.0108 | 0.0112 |
| 58.0       | 0.0097 | 0.0101 | 0.0105 | 0.0110 |
| 58.5       | 0.0095 | 0.0099 | 0.0103 | 0.0107 |
| 59.0       | 0.0093 | 0.0097 | 0.0101 | 0.0105 |
| 59.5       | 0.0091 | 0.0095 | 0.0099 | 0.0103 |
| 60.0       | 0.0089 | 0.0093 | 0.0097 | 0.0101 |



## 钙离子滴定法

钙离子电极对EDTA 滴定剂滴定钙离子样品的终点判断高度敏感。滴定的精度能达到样品中钙离子总浓度的 $\pm 0.1\%$ 。样品中钙离子浓度至少达到 $10^{-3}$  mol/L, 滴定曲线才能有明显的终点突跃。

EDTA 能络合钙离子与其它的阳离子。其它干扰离子在特定的pH值下, 能与EDTA 形成稳定络合物。在pH值约为10且小于11的条件下(用氨水调节)进行滴定, 可以消除这些干扰离子影响。通常情况下, 调节样品pH值或添加掩蔽剂可以消除其它的干扰物的影响。《Handbook of Analytical Chemistry》, L. Meites, (ed.) McGraw Hill Book Co., New York, (1st edit.), pp. 3-76, 3-225.中有全面的方法列表。

### 钙离子滴定法设置

1. 按**电极准备**章节, 准备电极。
2. 将电极连接至滴定仪mV输入接口上。
3. 配制1 mol/L的EDTA储备液, 称取38.0 g试剂级的 $\text{Na}_4\text{EDTA}$ 置于100 mL的容量瓶中。加入75 mL的蒸馏水, 待固体全部溶解后, 再用蒸馏水稀释至刻度线。
4. 配制EDTA滴定剂, 稀释1 mol/L EDTA储备液为样品浓度的10至20倍。  
为了得到精确的终点, 样品中钙离子浓度应该大于  $10^{-3}$ mol/L。

## 钙离子滴定法步骤

1. 精确移取100 mL 样品至150 mL 烧杯中, 用氨水调节pH为10。将电极浸入样品中, 溶液需要彻底搅拌。
2. 使用Tx系列超越型或G20 紧凑型滴定仪中内置的EQP (等当点) 滴定模版, 进行等当点滴定。等当点是指滴定曲线中斜率最大的点(拐点), 见图3。
3. 根据以下公式计算样品溶液初始浓度:

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

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

$VEQ$  = 等当点时的体积

$c$  = EDTA 滴定剂的名义浓度

$\text{TITER}$  = EDTA 滴定剂滴定量

$C$  =  $1/z$ ,  $z=1$  (当与EDTA 滴定剂物质的量相同时)

$m$  = 样品溶液的体积

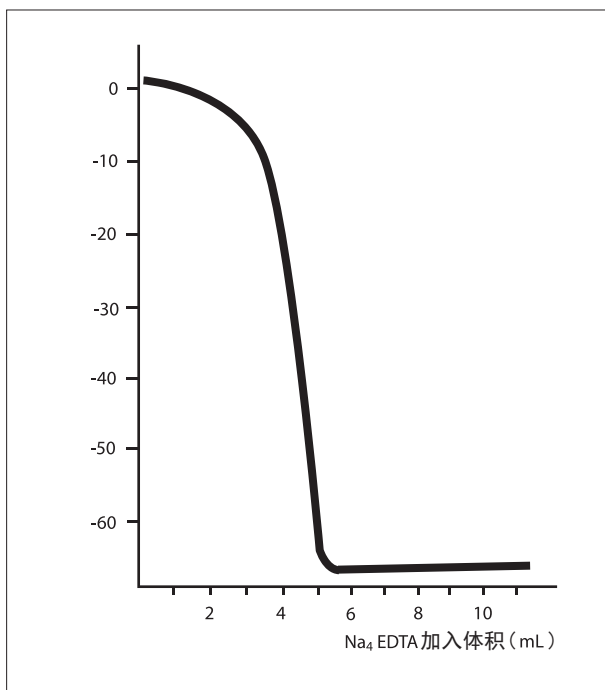


图3- 典型的滴定曲线: 用0.1 mol/L Na<sub>4</sub>EDTA  
(用氨水调节pH为10) 滴定100 mL  $5 \times 10^{-3}$  mol/L CaCl<sub>2</sub>。

## 5. 电极特性

### 电极响应时间

以电极电位与离子浓度在半对数绘图纸上作图, 得到的直线斜率约为25至30 mV/10倍浓度变化。

电极的响应时间(达到稳定电位的99%) 根据溶液浓度大小而不同。测量高浓度溶液需要数秒, 而测量接近电极下限的溶液则需要数分钟。

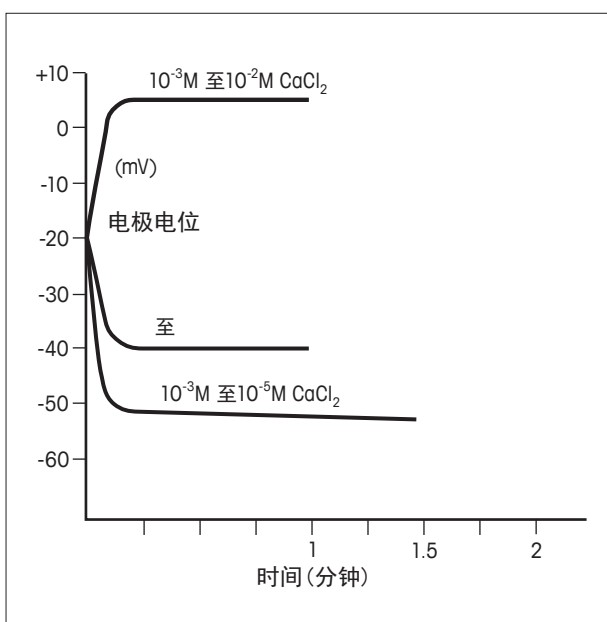


图 4 - 对不同浓度的 $\text{CaCl}_2$ , 电极的典型响应时间。

## 重复性

重复性受到温度波动、漂移和噪音等因素的影响。在电极的工作范围内，重复性与浓度无关。若每小时校准一次，电极直接测量的重复性为  $\pm 4\%$ 。

## 检测限

纯氯化钙溶液中，电极的测量上限是  $1\text{ mol/L}$ 。通过稀释样品，可使样品的浓度位于电极线性范围内。如果样品没有适当稀释，需要考虑液接电位和盐析的影响。高盐度溶液会在电极膜上析出盐，造成测量响应偏差。测量浓度为  $10^{-1}$  至  $1\text{ mol/L}$  的样品时，需要取4或5点进行校准，或稀释样品。

电极检测下限取决于离子交换膜的微水溶性，它会造成测量响应的偏差。图4表示了测量低浓度氯化钙时，电极理论响应值与实际响应值的对比。如果样品钙离子浓度小于  $0.4\text{ mg/L}$  或  $10^{-5}\text{ mol/L}$ ，建议使用低浓度校准法。

## 电极寿命

常规实验操作，每个敏感部件可以使用大约6个月，敏感部件的实际寿命由所测试样品类型所决定。参考**电极维护**章节，更换敏感部件。当电极的斜率下降，读数漂移，表示需要更换敏感部件了。更换前，参考**问题解答**章节，确认敏感部件造成了电极的故障。

## 温度的影响

温度的变化会影响电极的电位，所以样品和标准液之间的温差不能超过  $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{F}$ )。测量  $10^{-3}\text{ mol/L}$  的样品时，温度每变化  $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$  将会造成超过 1.2% 的测量误差。由于参比电极的溶解平衡会随温度缓慢变化，因此参比电极的绝对电位随温度也缓慢变化。正如 Nernst 方程式中的影响因子“S”，离子电极的斜率会随温度的改变而改变。不同温度下电极斜率的理论值见表 6。如果温度有变化，仪表和电极均需重新校准。

只要电极与温度达到了平衡，电极就可在 0 到  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  下使用。如样品温度与室温差别较大，需要用与样品温度相同的标准液进行校准。

表 6 - 理论斜率与温度

| 温度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 斜率 (mV) |
|---------------------------|---------|
| 0                         | 27.1    |
| 10                        | 28.1    |
| 20                        | 29.1    |
| 25                        | 29.6    |
| 30                        | 30.1    |
| 40                        | 31.1    |

电极中的离子参比液 A 能减小液接电位，减少温度对浓度的影响，并加快响应速度。离子参比液 A 在钙离子浓度  $2.7 \times 10^{-2}\text{ mol/L}$  处产生等电位点。等电位点是指该浓度时电极的电位不随温度变化而变化。由于等电位点为已知，复合钙离子电极能连接在有自动温度补偿功能的离子计上。

通过输入等电位点，同时使用温度探头对样品温度进行测量，当温度发生变化时，仪表将自动调节校准曲线的斜率，从而得到更准确的测量结果。

## 络合剂与沉淀

电极只对溶液中游离的钙离子产生响应，不会对钙的化合物产生响应。一些钙的化合物溶解度很低，溶解度从低到高依次为：草酸钙、碳酸钙、氟化钙，磷酸钙和硫酸钙。例如，40 mg/L 钙离子溶液中，10 mg/L 的氟离子会与部分的钙离子形成氟化钙。浓度高于400 mg/L 的钙离子溶液中，650 mg/L 的硫酸根会形成硫酸钙沉淀。pH值会影响溶解度，酸性增加溶解度增加。当碳酸根、碳酸氢根的总浓度小于 $3 \times 10^{-3}$  mol/L (280 mg/L)，调节溶液pH值小于7，可以避免碳酸钙沉淀形成。

钙离子能与一些无机物如氢氧根、碳酸氢根和磷酸根形成可溶性络合物。钙离子也会与柠檬酸、酒石酸、EDTA形成络合物。络合的程度随钙离子浓度以及溶液碱性增加而增加，而且随溶液离子强度的变化而变化。当溶液中存在络合剂时，可加入过量的络合剂，使用已知增量法测量总钙离子浓度。

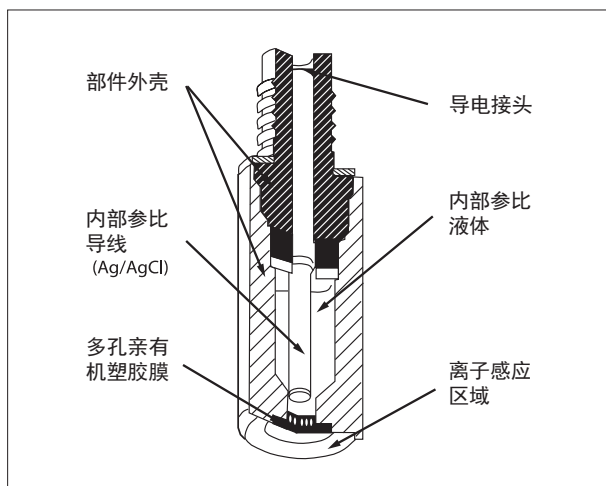


图 5 - 离子敏感部件图解

## 干扰物

如果溶液含有浓度过高的阳离子，会干扰电极造成测量误差。表7列出了造成钙离子测量10%误差的常见阳离子浓度。

如果电极暴露在高浓度的干扰离子中，会造成测量漂移和响应时间缓慢。电极浸泡在蒸馏水中1个小时，再浸泡在 $10^{-2}$  mol/L或100 mg/L钙离子标准液中数小时可以恢复正常性能。如果浸泡电极后，没有恢复电极的正常性能，参考[电极维护](#)章节。

如果样品中干扰离子的浓度不变，即使干扰离子浓度高于表7中的数值，有时也可准确测量钙离子。例如，使用人造海水进行校准，再测量海水中的钙离子浓度。

表7 – 钙离子电极干扰物

| 干扰物<br>摩尔/升         | $10^{-4}$ mol/L<br>$\text{Ca}^{2+}$ | $10^{-3}$ mol/L<br>$\text{Ca}^{2+}$ | $10^{-2}$ mol/L<br>$\text{Ca}^{2+}$ |
|---------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| $\text{Pb}^{2+}$    | $1.0 \times 10^{-6}$                | $1.0 \times 10^{-5}$                | $1.0 \times 10^{-4}$                |
| $\text{Hg}^{2+}$    | $4.0 \times 10^{-4}$                | $4.0 \times 10^{-3}$                | $4.0 \times 10^{-2}$                |
| $\text{H}^{+}$      | $4.0 \times 10^{-4}$                | $4.0 \times 10^{-3}$                | $4.0 \times 10^{-2}$                |
| $\text{Sr}^{2+}$    | $6.0 \times 10^{-4}$                | $6.0 \times 10^{-3}$                | $6.0 \times 10^{-2}$                |
| $\text{Fe}^{2+}$    | $2.0 \times 10^{-3}$                | $2.0 \times 10^{-2}$                | 0.2                                 |
| $\text{Cu}^{2+}$    | $4.0 \times 10^{-3}$                | $4.0 \times 10^{-2}$                | 0.4                                 |
| $\text{Ni}^{2+}$    | $5.0 \times 10^{-3}$                | $5.0 \times 10^{-2}$                | 0.5                                 |
| $\text{NH}_4^{+}$   | $2.0 \times 10^{-2}$                | 0.2                                 | 2.0                                 |
| $\text{Na}^{+}$     | $2.0 \times 10^{-2}$                | 0.2                                 | 2.0                                 |
| Tris <sup>+</sup> * | $3.0 \times 10^{-2}$                | 0.3                                 | 3.0                                 |
| $\text{Li}^{+}$     | $3.0 \times 10^{-2}$                | 0.3                                 | 3.0                                 |
| $\text{K}^{+}$      | $4.0 \times 10^{-2}$                | 0.4                                 | 4.0                                 |
| $\text{Ba}^{2+}$    | $7.0 \times 10^{-2}$                | 0.7                                 | 7.0                                 |
| $\text{Zn}^{2+}$    | 0.1                                 | 1.0                                 | 10                                  |
| $\text{Mg}^{2+}$    | 0.1                                 | 1.0                                 | 10                                  |

\* Tris指三羟甲基氨基甲烷基团。

| 干扰物<br>mg/L              | 1 mg/L<br>CaCO <sub>3</sub> | 10 mg/L<br>CaCO <sub>3</sub> | 100 mg/L<br>CaCO <sub>3</sub> |
|--------------------------|-----------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| <b>Pb<sup>2+</sup></b>   | 0.2                         | 2                            | 20                            |
| <b>Hg<sup>2+</sup></b>   | 80                          | 800                          | 8000                          |
| <b>H<sup>+</sup></b>     | 3.4 pH                      | 2.4 pH                       | 1.4 pH                        |
| <b>Sr<sup>2+</sup></b>   | 52                          | 520                          | 5200                          |
| <b>Fe<sup>2+</sup></b>   | 111                         | 1110                         | 11100                         |
| <b>Cu<sup>2+</sup></b>   | 254                         | 2540                         | 25400                         |
| <b>Ni<sup>2+</sup></b>   | 294                         | 2940                         | 29400                         |
| <b>NH<sup>4+</sup></b>   | 340                         | 3400                         | 34000                         |
| <b>Na<sup>+</sup></b>    | 460                         | 4600                         | 46000                         |
| <b>Tris<sup>+</sup>*</b> | 3630                        | 36300                        | 363000                        |
| <b>Li<sup>+</sup></b>    | 208                         | 2080                         | 20800                         |
| <b>K<sup>+</sup></b>     | 1564                        | 15640                        | 156400                        |
| <b>Ba<sup>2+</sup></b>   | 9614                        | 96140                        | 961400                        |
| <b>Zn<sup>2+</sup></b>   | 6537                        | 65370                        | 653700                        |
| <b>Mg<sup>2+</sup></b>   | 2430                        | 24300                        | 243000                        |

\* Tris指三羟甲基氨基甲烷基团。

## pH 的影响

电极可以在很宽的pH范围内使用，但氢离子会对低浓度钙离子测量产生影响。为了避免氢离子干扰造成10%以上的误差，参考表7确定低浓度样品测量时允许最低的pH值。

高pH值溶液中的氢氧根离子会与部分的钙离子形成沉淀物。沉淀反应减少了样品中游离离子的钙离子。由于电极仅对游离的钙离子产生响应，所以无法检测到与氢氧根产生沉淀的部分钙离子。使用1 mol/L HCl调节样品和标准液的pH值小于11，可以避免沉淀物产生。



## 测量理论

钙离子电极由可更换的敏感部件连接在环氧电极杆上组成。敏感部件内部含有填充液体，该液体与含有钙离子选择性交换剂的亲有机凝胶膜接触。当敏感部件接触到钙离子溶液，就会产生电极电位。电极电位的大小由溶液中游离钙离子的多少所决定。该电位与固定的参比电位相比较，再通过数字化pH/mV计或离子计测量得到。测量电位根据能斯特方程可计算出溶液中钙离子的含量。

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

$E$  = 测量得到的电极电位

$E_0$  = 参比电位（常数）

$A$  = 溶液中钙离子活度

$S$  = 电极斜率（约 28 mV 倍浓度）

$S = (2.3 RT) / nF$

$R$  和  $F$  是常数， $T$  是绝对温度K。

$n$  = 离子价数

$A$ 是指钙离子的活度或指溶液中游离钙离子的“有效浓度”。钙离子的活度由游离钙离子浓度 $C_i$ 与活度系数 $\gamma$ 决定。

$$A = \gamma \cdot C_i$$

离子活度系数根据总离子强度不同而各不相同。溶液的离子强度取决于溶液中所有的离子。

离子强度的计算公式：

$$\text{离子强度} = 1/2 \sum (C_i Z_i^2)$$

$C_i$  =  $i$  离子的浓度

$Z_i$  =  $i$  离子的价数

$\sum$  表示溶液中所有离子类型的总和

如果溶液背景离子强度很高, 而且与被测离子浓度成恒定关系, 活度系数则恒定。活度直接与浓度成比例。在所有的钙离子标准液和样品溶液中加入离子强度调节剂(ISA), 就是为了增强溶液背景离子强度, 使不同浓度的钙离子溶液具有固定的活度系数。推荐使用NaCl作为钙离子测量的ISA溶液。只要溶液中不含会对电极测量钙离子产生干扰的物质, 其它的溶液也可作为离子强度调节剂使用。

如果样品溶液的离子强度很高(超过0.1 mol/L), 则需要配制与样品成份相似的标准液。

另外, 必须考虑参比电极的情况。两种成分不同的溶液接触时, 会产生液接电位。该电位由两种溶液中的离子相互扩散而产生。由于离子扩散速率各不相同, 电荷通过液接的数量也不相同, 就导致了两溶液间的电位差。电极测量时, 校准溶液中液接电位就必须与样品溶液中的液接电位一致。否则, 液接电位的变化会造成电极测量电位的误差。

实验人员最需要控制的变化是液络部填充液的成份。填充液应该具有相等的迁移速率, 填充液中阳离子与阴离子扩散至样品溶液中的速率尽可能一致。如果阳离子和阴离子扩散至样品溶液中的速率相同, 所产生的液接电位最小。独特配方的perfectION™参比填充液满足所有参比电极的使用情况。

## 6. 问题解答

按照系统的步骤可判断问题。为了方便发现问题，整个测量系统可分为四个方面：仪表、电极、样品/应用和分析方法。

### 仪表/滴定仪

仪表/滴定仪所造成的问题是最容易解决的。查阅仪表/滴定仪的操作说明书。

### 电极

1. 使用蒸馏水彻底冲洗电极。
2. 按**检查电极性能（斜率）**步骤，检查电极的性能。
3. 如果上述检查失败，查阅**测量提示**章节。按照电极维护章节彻底清洁电极。排空电极并填充新鲜填充液。
4. 重复**检查电极性能（斜率）**步骤，检查电极的性能。
5. 如果电极通过了性能检查，但仍然存在测量问题，可能是样品溶液中含有干扰物或络合剂，或者是测量方法错误。
6. 更换故障电极之前，再仔细查阅操作说明书确认电极已彻底清洁；电极已正确准备；使用合适的填充液、ISA和标准液；正确测量样品，并查阅**问题列表**章节。

## 样品/应用

测量结果的准确性很大程度上取决于标准液的质量。当出现问题时，必须使用新鲜的标准液，这样才能更快地解决问题。很多的错误结果都是由污染的标准液、错误的稀释、蒸馏水的质量、浓度计算错误引起。

配制标准液最好的方法是逐级稀释。参考**逐级稀释**章节。如果电极和仪表能正常测量标准液，但无法测量样品溶液。此时需要检查样品中是否含有干扰物、不溶物或温度影响。参考**样品要求、温度的影响、干扰物和pH的影响**等章节。

## 分析方法

如果问题仍然存在，检查操作步骤。查阅**校准与测量设置**章节，确认遵循了合适的分析方法。确认所测量离子的浓度在电极检测限之内。

检查分析方法是否合适。直接校准法并非总是适用。如果样品中含有大量的络合物，**已知增量法**是最佳选择。如果测量低浓度样品，按照**低浓度校准法**步骤操作。

## 问题列表

- 未添加参比填充液 - 向填充孔添加参比填充液。参考**电极准备**章节。
- 使用错误的电极填充液 - 参考**电极准备**章节, 使用正确的电极填充液。
- 电极液络部干燥 - 按下电极帽排出几滴填充液。
- 电极堵塞或污染 - 参考**电极维护**章节, 清洗电极。
- 敏感部件受到污染或腐蚀 - 参考**电极维护**章节清洗电极。
- 标准液受到污染或配制错误 - 配制新鲜的标准液。参考**测量提示**和**分析方法**章节。
- 未使用或错误使用ISA - 标准液和样品中必须加入ISA。参考**所需设备**获得更多ISA信息。
- 样品和标准液温度不同 - 所有溶液必须处在同一温度下。
- 敏感部件上有气泡 - 反复浸入电极, 除去气泡。
- 电极未正确连接仪表/滴定仪 - 拔下电极再重新安装电极至仪表/滴定仪。
- 仪表/滴定仪或搅拌器未正确接地 - 正确接地。
- 存在静电 - 使用清洁剂擦拭仪表/滴定仪的塑料部分。
- 仪表/滴定仪故障 - 检查仪表/滴定仪性能。参考仪表/滴定仪操作说明书。

## 7. 订货信息

| 名称                                                         | 订货号.            |
|------------------------------------------------------------|-----------------|
| 复合钙离子电极, 带BNC接头<br>perfectION™ comb $\text{Ca}^{2+}$       | <b>51344703</b> |
| 复合钙离子电极, 带Lemo接头<br>perfectION™ comb $\text{Ca}^{2+}$ Lemo | <b>51344803</b> |
| perfectION™ 钙离子膜部件                                         | <b>51344850</b> |
| 离子参比液 A                                                    | <b>51344750</b> |
| 钙离子标准溶液 1000 mg/L                                          | <b>51344771</b> |
| 钙离子 ISA                                                    | <b>51344761</b> |
| 电极杆适配器                                                     | <b>00022986</b> |



## 8. 电极参数

### 膜类型

聚合物

### 浓度范围

$5 \times 10^{-7}$  mol/L 至 1 mol/L (0.02 mg/L 至 40100 mg/L  $\text{Ca}^{2+}$  或 0.05 至 100000 mg/L  $\text{CaCO}_3$ )

### pH 范围

2.5 至 11

氢离子或氢氧根离子会干扰低浓度样品测量。

### 温度范围

0 至 40 °C

### 电极电阻

0.1 至 4 MΩ

### 重复性

± 4%

### 最少样品体积

50 mL 烧杯中, 5 mL 样品。

### 电极尺寸

电极体直径: 13 mm

电极帽直径: 16 mm

电缆长度: 1.2 m

\* 产品技术规格更改, 恕不另行通知。





**[www.mt.com](http://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](http://www.mt.com)

Subject to technical changes

©01/2010 Mettler-Toledo AG

Printed in Switzerland 1001/2.12

ME-51710842