



复合钙离子电极说明书

电极说明书可以帮助您正确使用和维护电极，并对可能出现的问题进行了详细解答。请仔细阅读并妥善保管。

奥豪斯仪器（常州）有限公司
常州市河海西路 538 号 22 号楼
邮编：213125
400-821-7188
www.ohaus.com



P/N 30309570 A© 2016 Ohaus Corporation, All rights reserved.

目录

1. 简介与订货信息	1
2. 电极参数与特性	1
2.1 电极参数	1
2.2 电极特性	2
3. 电极使用操作	4
3.1 实验所需设备与溶液	4
3.2 电极准备	4
3.3 检查电极性能	5
3.4 样品要求与测量	6
3.5 保存与维护	9
4. 常见问题	9

1. 简介与订货信息

钙离子电极是一种 PVC 膜的离子选择电极，用于测试水中游离的钙离子，能够做到简单、准确和经济。

钙离子复合电极包括了参比电极，测量时无需单独的参比电极。

电极型号	订货号	电极描述
STISE28	30309568	凝胶复合钙离子电极

2. 电极参数与特性

2.1 电极参数

接口：	BNC
温度范围：	0~40°C
参比电极：	凝胶
电缆长度：	1m
电极杆长度：	120 mm
电极杆直径：	12 mm
电极膜材料：	PVC 膜
电极电阻：	1~4 MΩ
重复性：	± 4%
测量范围：	1M~ 5x10 ⁻⁷ M
pH 范围：	2.5~11
最少样品体积：	50ml 烧杯中 5ml 以上

* 产品技术规格更改，恕不另行通知

2.2 电极特性

1. 电极响应时间

电极的响应时间指达到稳定电位值 99%所需的时间，此时间根据样品溶液浓度的大小而不同。

当由低浓度到高浓度检测时，响应时间约 1 分钟；当由高浓度到低浓度检测时，一般需时几分钟或更长。

1) 重复性

检测的重复性受到温度波动、漂移和噪声等因素的影响。在电极工作范围内，重复性与浓度无关。

若每小时校准一次，电极直接测量重复性约 $\pm 4\%$ 。

2) 电极寿命

常规实验操作，每个敏感部件可以使用大约 3~6 个月，敏感部件（多聚物电极膜）的实际寿命由所测试样品类型所决定。当电极的斜率下降，读数漂移，重复性差，对低浓度样品响应时间非常长，表示敏感膜可能老化了，可能需要更换电极了。更换前，请确认是敏感部件造成了电极的故障。

3) 温度影响

温度的变化会影响电极的电位，所以样品和标准液之间的温差不能超过 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

测量钙离子 10^{-3} mol/L 的样品时，温度每变化 1°C 将会造成 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”，钙离子电极的斜率会随温度的改变而改变。如果温度有变化，仪表和电极均需重新校准。

不同温度下电极斜率的理论值见下表，如样品

温度与室温差异较大，需要用与样品温度相同的标准液进行校准。

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

4) 干扰物

对钙离子测定会产生 10%误差的干扰离子浓度如下：

干扰离子 (M)	10^{-4} M Ca ²⁺	10^{-3} M Ca ²⁺	10^{-2} M Ca ²⁺
Pb ²⁺	1.0×10^{-6}	1.0×10^{-5}	1.0×10^{-4}
Hg ²⁺	4.0×10^{-4}	4.0×10^{-3}	4.0×10^{-2}
Sr ²⁺	6.0×10^{-4}	6.0×10^{-3}	6.0×10^{-2}
Fe ²⁺	2.0×10^{-3}	2.0×10^{-2}	2.0×10^{-1}
Cu ²⁺	4.0×10^{-3}	4.0×10^{-2}	4.0×10^{-1}
Ni ²⁺	5.0×10^{-3}	5.0×10^{-2}	5.0×10^{-1}
Ba ²⁺	0.07	0.7	7.0
Zn ²⁺	0.1	1.0	10
Mg ²⁺	0.1	1.0	10
H ⁺	4.0×10^{-4}	4.0×10^{-3}	4.0×10^{-2}
NH ₄ ⁺	0.02	0.2	2.0
Na ⁺	0.02	0.2	2.0
Tris ⁺	0.03	0.3	3.0
Li ⁺	0.03	0.3	3.0
K ⁺	0.04	0.4	4.0

3. 电极使用操作

3.1 实验所需设备与溶液

离子电极校准和样品检测操作需要如下设备与溶液：

- 1) ST5000i 离子计
- 2) STISE28 复合钙离子电极
- 3) 磁力搅拌器
- 4) 容量瓶、量筒、烧杯、移液器等实验器皿
- 5) 蒸馏水或去离子水
- 6) 钙离子标准液

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；请参见 3.4。

电极空白电位：不高于-70 mV。

常见电极标液浓度对应的电极标定 mV 范围及内阻值：

10 ppm	100 ppm	1000 ppm	内阻
30 ± 20 (mV)	58 ± 20 (mV)	86 ± 20 (mV)	1~4 MΩ

离子强度调节剂 (ISA)

(Ionic Strength Adjustment) 为离子强度调节剂，用于提供稳定的背景离子强度，测量样品时也需添加 ISA，其成分为：4 M KCl。

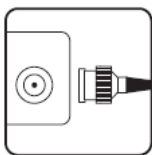
3.2 电极准备

电极校准或使用前，需在做一些准备操作：

- 1) 将电极头部的保护帽去除。注意：不要用手指碰到敏感部位。
- 2) 该电极为不可充复合电极，参比液为凝胶且密封，不需要填充液。
- 3) 使用前，将电极前端浸在去离子水中 10 分钟到 2 小时，用去离子水反复清洗电极，直到空白电位稳定，用纸吸干，不要擦干。
- 4) 然后浸在稀释的 0.001M 钙离子溶液中直至准备使用。

3.3 检查电极性能

连接电极和仪表。



- 1) 配置低浓度的钙离子标液，测量得到 E1 值。100ml 纯水+2ml ISA 溶液 + 1ml 的 1000ppm 的钙离子标液，在 150ml 以上大小的烧杯中，搅拌均匀；用复合钙离子电极 STISE28 测量得到稳定的读数值 E1。
- 2) 配置高浓度的钙离子标液，测量得到 E2 值。加入 10ml 的 1000ppm 的钙离子标液到 E1 的溶液，搅拌均匀；用 STISE28 测量得到稳定的读数 E2。
- 3) 计算两个读数的差值，E2-E1 即为该电极的斜率，此差值在 27~30mV (25°C) 时，说明标定电极性能合格。
- 4) 如果标定结果不理想，可对电极头放

在标准液中浸泡活化处理后再做标定。如仍不理想则需购买新电极。

3.4 样品要求与测量

钙离子电极外壳的材质是环氧树脂，能抵抗无机溶液的腐蚀。电极能间歇应用于含甲醇的溶液。

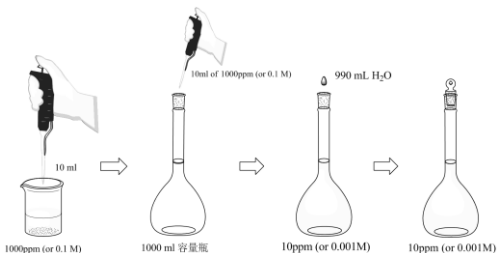
在电极使用前用纯水清洗电极头。使用前请先标定确定电极性能合格。

1) 梯度标准液的配置

标准液配置建议采用逐级稀释的方法。逐级稀释是指使用容量瓶稀释初始高浓度的标液，得到第二个标准溶液。再稀释第二个浓度标准溶液，配置得到第三个标准溶液。以此类推，直到获得所需要的标准液。

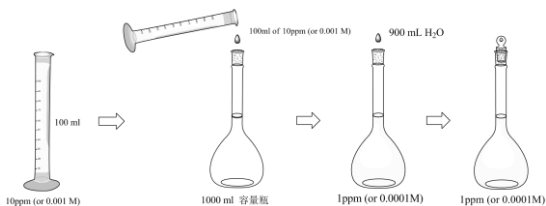
配置实例步骤如下：

- i. 配置 10ppm 或 $1 \times 10^{-3} \text{M}$ 钙离子标准溶液：用移液管或者移液器从 1000ppm 或者 0.1M 的钙离子标液中吸取 10ml，然后将此 10ml 标准液移入 1000ml 容量瓶中，添加 990ml 的去离子水，稀释至容量瓶的刻度线处。混合摇匀容量瓶中的溶液即可得 10ppm 或 $1 \times 10^{-3} \text{M}$ 标准液。

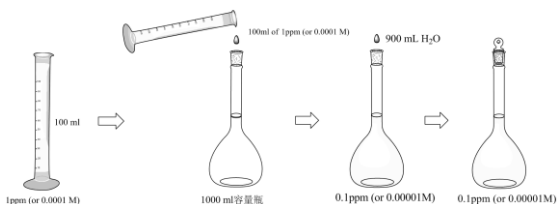


- ii. 配置 1ppm 或 $1 \times 10^{-4} \text{M}$ 钙离子标准溶

液：从步骤 i 中配置的标准液中按下图移取出 100ml 标准液置入 1000ml 容量瓶中，然后添加 900ml 的去离子水，稀释至容量瓶的刻度线处。混合摇匀容量瓶中的溶液即可得 1ppm 或 $1 \times 10^{-4} \text{M}$ 标准液。



- iii. 配置 0.1ppm 或 $1 \times 10^{-5} \text{M}$ 钙离子标准溶液：从步骤 ii 中配置的标准液中按下图移取出 100ml 标准液置入 1000ml 容量瓶中，然后添加 900ml 的去离子水，稀释至容量瓶的刻度线处。混合摇匀容量瓶中的溶液即可得到 0.1ppm 或 $1 \times 10^{-5} \text{M}$ 标准液。



2) 样品的配置

- 将上述配置的各浓度钙离子标准液量取 50ml +1ml ISA 倒入 150ml 塑料烧杯中，混合均匀待测。
- 同样量取 50ml 样品 +1ml ISA 于 150ml 塑料烧杯中，混合均匀待测。

3) 测量

- i. 如是 ST5000i 仪表，可直读样品离子浓度。ST3100，ST2100 或 ST300 时，请选择仪表的电位 mV 模式。
- ii. 将钙离子电极用蒸馏水清洗，吸干水分后浸入已经配置好的浓度最低标准液中，待读数稳定后，记录电位值和相应的标准液浓度。
- iii. 用蒸馏水冲洗电极后吸干水分，将电极浸入浓度高些的标准液中。待读数稳定后记录电位值和相应的标准液浓度。以此类推，依次测量各个浓度的标准液和其电位值。
- iv. 使用 excel 或者其他作图软件，以浓度负对数为 x 轴，mV 值作为 y 轴绘得线性曲线，此即工作曲线。
- v. 用蒸馏水清洗电极，吸干水分后浸入样品中。待读数稳定后，记录电位值。
- vi. 使用步骤 iv 中的工作曲线，计算得到样品浓度。

注意：所有的分析步骤中，样品和标准液在测量前必须加入 ISA。样品和标准液应该处于同一温度下。

测量样品时也需先测量低浓度样品，后测量高浓度样品。否则需在纯水中浸泡较长时间以清除影响。样品中需添加 ISA 以调节离子强度获得准确测量值。

在测定低浓度的钙离子时样品时，也可以采用标准加入法。

3.5 保存与维护

- 1) 电极测量间隔在半周内，可保存在稀释的钙离子标准溶液中，建议标液浓度 10^{-4} M 即可。保存液中不可加入 ISA。
- 2) 若电极保存超过一周，用蒸馏水清洗电极，吸干水分，电极干燥保存。

4. 常见问题

测量中如出现问题，一般最常见的问题是电极受到污染，解决办法为：

- 1) 蒸馏水/去离子水反复冲洗电极。
- 2) 重新检查电极性能，看是否合格。
- 3) 如电极检查合格，但仍然测量有问题，可能是样品中有特定干扰物（如络合剂），或者测量方法/操作方法错误。

