

# perfection™ 指令手册

**perfection™**

复合铜离子电极  
成功的离子测量



**METTLER TOLEDO**

# 目录

## 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	8
电极保存与维护	10
逐级稀释	13
<b>4. 分析方法</b>	<b>14</b>
直接校准法	16
少量样品直接校准法	20
低浓度校准法	23
已知增量法	25
铜离子滴定法	32
<b>5. 电极特性</b>	<b>36</b>
电极响应时间	36
重复性	37
检测限	37
温度的影响	37
干扰物	38
pH 的影响	40
络合剂	41
测量理论	41
<b>6. 问题解答</b>	<b>44</b>
问题列表	46
<b>7. 订货信息</b>	<b>47</b>
<b>8. 电极参数</b>	<b>49</b>

简介

所需设备

电极与测量设置

分析方法

电极特性

问题解答

订货信息

电极参数



## 1. 简介

此操作手册包括了铜离子选择性电极(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。铜离子电极可快速、简单、精确、经济地测量水溶液中游离铜离子的浓度。

### **perfectION™ 复合铜离子电极**

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™ 复合铜离子选择性电极提供含BNC接头 (P/N 51344712) 和适用于梅特勒-托利多滴定仪的Lemo接头(P/N 51344812)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™ 复合铜离子选择性电极
3. 搅拌器
4. 容量瓶、量筒、烧杯、移液器。测量低浓度铜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 D (P/N 51344753)
7. 铜离子标准液1000 mg/L (P/N 51344774)
8. 固态膜离子选择性电极专用离子强度调节剂 (ISA) (P/N 51344760)。调节样品和标准液的离子强度

## 3. 电极与测量设置

### 电极准备

取下敏感部件的保护帽，并妥善保存。向电极中添加离子参比液D。

#### 填充参比液指导：

1. 把瓶嘴安装在填充液瓶子上，打开瓶嘴使其竖直。
2. 把瓶嘴插入电极上的填充孔中，加入少量的参比液。倾斜电极润湿O型圈，再把电极恢复至竖直位置。
3. 一只手握住电极杆，用拇指按下电极帽，可排出几滴填充液。
4. 松开电极帽。如果电极外壳无法恢复原位，检查O型圈是否已湿润，并重复第2步至第4步，直到电极外壳恢复到原位。
5. 向电极填充孔加入填充液。

*注意：每天使用前加入填充液。填充液的液面应至少比烧杯中样品的液面高出2.5 cm，确保适当的流速。测量过程中应打开填充孔。*

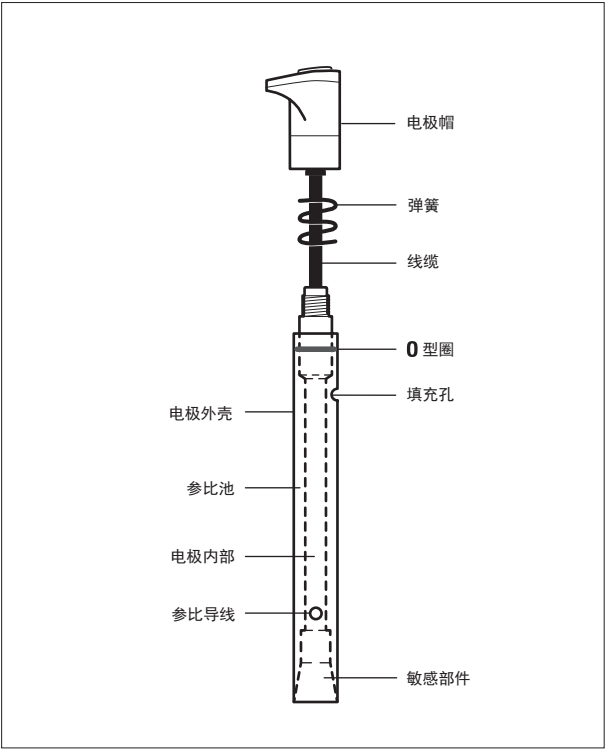


图 1 - perfectION™ 复合铜离子电极

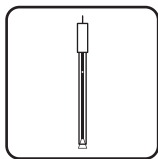


## 检查电极性能 (斜率)

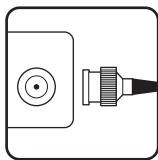
可以通过最常规的方法, 判断电极的性能。

按照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。

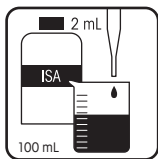
1. 如果电极干燥存放, 按照**电极准备**章节描述, 处理电极。



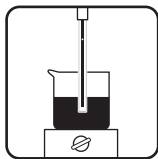
2. 连接电极和仪表。仪表切换至mV模式。



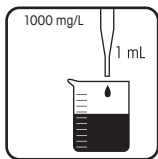
3. 移取100 mL蒸馏水和2 mL ISA至150 mL烧杯中, 充分搅拌。



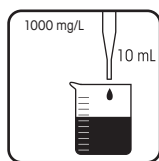
4. 用蒸馏水冲洗电极, 用纸巾吸干水分。把电极浸入步骤3所准备的溶液中。



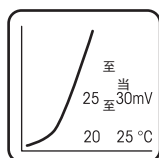
5. 选择0.1 mol/L或1000 mg/L铜离子标准液。移取1 mL标准溶液至烧杯中, 充分搅拌。当读数已稳定, 记录电位值 (mV)。



- 
6. 移取10 mL相同的标准液置于同一个烧杯中,充分搅拌。当读数已稳定,记录电位值(mV)。



- 
7. 溶液的温度在20至25 °C时,两个电位值相差25至30 mV。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

铜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、苯或丙酮的溶液。

样品和标准液应该处于同一温度下。测量 $10^{-3}$  mol/L铜离子时,温度每变化1 °C将会造成2%的测量误差。溶液的温度必须低于80 °C。

铜离子样品pH值必须小于6,可以避免形成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀。如果必要,可以使用1 mol/L的 $\text{HNO}_3$ 酸化样品。参阅pH的影响,调节样品至最佳的pH范围。

所有的分析步骤,测量之前样品和标准液中必须加入ISA。

## 测量提示

铜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 - 铜离子浓度单位的转换因子

摩尔/升 (mol/L)	mg/L
1.0	63550
$10^{-1}$	6355
$1.57 \times 10^{-2}$	1000
$10^{-2}$	635.5
$10^{-3}$	63.55
$10^{-4}$	6.355
$1.57 \times 10^{-5}$	1

- 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, 可放置小片绝缘材料于磁力搅拌器和烧杯之间, 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, 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。
- 为了更精确的测量, 标准液和样品必须处于同一温度下。
- 高浓度样品 (大于 $10^{-1}$  mol/L铜离子), 测量前应稀释样品。
- 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

电极测量间隔和一周内，电极保存在含有铜离子的4 mol/L氯化钾溶液中。保存液中铜离子的浓度应该与浓度最低的标准液相近。保存液中不可添加ISA溶液。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。装上敏感部件保护帽，电极干燥保存。

### 抛光复合铜离子电极的敏感表面

固态电极的敏感表面会慢慢老化，造成漂移、重复性差、低浓度样品响应时间长等现象。使用附带的抛光条抛光敏感表面，可修复电极。同样，敏感表面被腐蚀或受到化学物污染，也可用抛光条抛光。

1. 剪下2.5cm长的抛光条。
2. 握住电极，敏感表面朝上。
3. 用几滴蒸馏水湿润敏感表面。
4. 抛光条粗糙的一面朝下，轻轻压住敏感表面。
5. 旋转电极约30秒。
6. 用蒸馏水冲洗电极，然后把电极浸泡在1 mg/L或 $10^{-5}$  mol/L的铜离子标准液中10分钟。

## 冲洗复合铜离子电极

如果电极外壳和内部锥形敏感部件接触区域被样品或沉淀物堵塞，使用参比填充液或蒸馏水冲洗该区域。

1. 一只手握住电极，用拇指按下电极帽，直到参比池内电解液排干。
2. 向电极中加入蒸馏水，按下电极帽，直到参比池中蒸馏水排干。
3. 加入新鲜的参比液至填充孔中。按下电极帽滴出若干填充液，然后再填充失去的填充液。

## 拆卸和安装复合铜离子电极

注意：除非进行彻底清洁电极，否则无需拆卸电极。

1. 倾斜电极使填充液湿润电极的O型圈。用手握住电极杆，拇指按下电极帽，排干参比池。
2. 逆时针旋开电极帽，电极帽和弹簧沿电缆线滑下。
3. 一只手握住电极外壳，另一只手的拇指和食指捏住内电极体的螺纹处，用力推出内电极。
4. 用干净的无绒软布捏住敏感部件，轻轻旋转将内电极体从电极外壳中退出。请勿接触内电极体上的参比小球，否则会损坏电极的参比部分。用蒸馏水清洗电极外壳的内外表面，放置空气中自然干燥。
5. 用数滴填充液湿润O型圈。电极有螺纹的一端插入锥形电极外壳。
6. 将内电极体慢慢地旋转推入电极外壳，直到敏感部件的表面与电极外壳齐平。
7. 装上弹簧并旋紧电极帽，添加填充液即可。

## 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铜离子标准液** - 移取10 mL的1000 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。
2. **配制10 mg/L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1mg/L标准液** - 移取10 mL的10 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。

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6355 mg/L的铜离子标准液，配制1000 mL的100 mg/L铜离子标准液：

$$C_1 = 6355 \text{ mg/L}$$

$$V_1 = \text{未知}$$

$$C_2 = 100 \text{ mg/L}$$

$$V_2 = 1000 \text{ mL}$$

$$6355 \text{ mg/L} * V_1 = 100 \text{ mg/L} * 1000 \text{ mL}$$

$$V_1 = (100 \text{ mg/L} * 1000 \text{ mL}) / 6355 \text{ mg/L} = 15.7 \text{ mL}$$



## 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。

**低浓度校准法** 与直接校准法相似。此方法适用于铜离子浓度小于 0.6 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。

**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，保证样品和标准液具有相似的离子强度。

**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。

**滴定法** 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。

**指示剂滴定法** 有效用于测量无合适离子选择性电极可用的离子浓度。该方法中，电极能对在滴定前加入样品中的特殊滴定剂产生响应。使用指示剂滴定法，铜离子电极可以测量多种金属离子。

	直接 校准 法	少量样 品直接 校准法	低浓度 测量法	已知 增量 法	滴定法
[Cu <sup>2+</sup> ] < 0.6 mg/L			✓		
[Cu <sup>2+</sup> ] > 0.6 mg/L	✓			✓	✓
[Cu <sup>2+</sup> ] > 1.0 mg/L		✓			
增加精确度					✓
特殊样品				✓	
少量样品		✓		✓	
大量的样品	✓		✓	✓	
减少试剂用量		✓			
野外测量	✓				
离子强度大于 0.1 M	✓			✓	
其他金属测量					✓ (指示剂滴 定法)

## 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**。

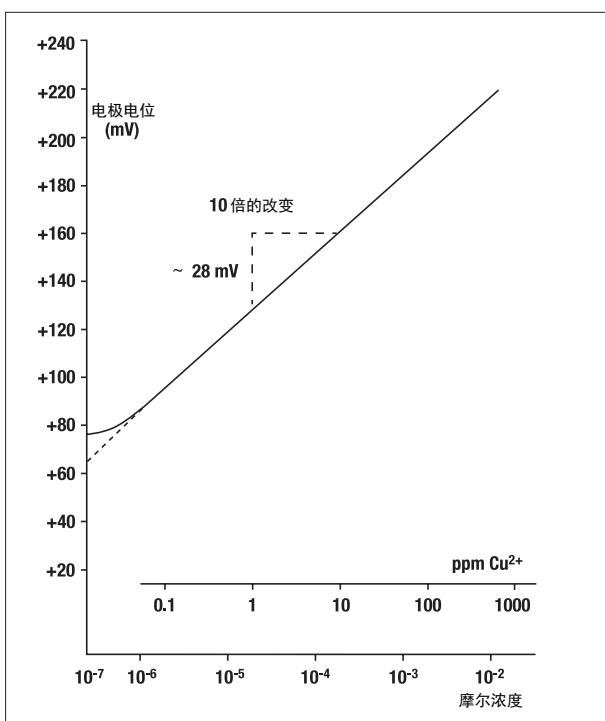


图2- 典型的校准曲线

## 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，铜离子浓度大于0.6 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（浓度值需要取对数）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。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™复合铜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,铜离子标准液和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 $1.58 \times 10^{-5}$  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0.5 mL烧杯中，溶液充分混匀。
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0.5 mL烧杯中，溶液充分混匀。
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0.5 mL的干净烧杯中，溶液充分混匀。
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，溶液充分混匀。
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，溶液充分混匀。
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，溶液充分混匀。
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

此方法适用于铜离子浓度小于0.6 mg/L ( $10^{-5}$  mol/L) 的溶液。对于铜离子浓度低, 但离子强度高的溶液(大于 $10^{-1}$  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。
- 测量低浓度铜离子样品, 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20 mL ISA溶液(P/N 5134476)至100 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. 选择标准溶液。使用10 mg/L或 $10^{-4}$  mol/L 的铜离子标准液。  
配制10 mg/L的标准液: 移取10 mL的1000 mg/L标准液至1L的容量瓶中。用蒸馏水稀释至刻度线, 溶液充分混匀。

## 低浓度校准和测量步骤

1. 量取100 mL的蒸馏水和1 mL的 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铜离子标准液与低浓度ISA的混合液。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100 mL蒸馏水与1 mL低浓度ISA溶液中。

步骤	移液管体积	加入体积	浓度 (mg/L)
1	0.1 mL	0.01 mL	0.001
2	0.1 mL	0.1 mL	0.011
3	1.0 mL	0.9 mL	0.100
4	10 mL	6.0 mL	0.662

步骤	移液管体积	加入体积	浓度 (mol/L)
1	0.1 mL	0.01 mL	$1.0 \times 10^{-8}$
2	0.1 mL	0.1 mL	$1.11 \times 10^{-7}$
3	1.0 mL	0.9 mL	$1.0 \times 10^{-6}$
4	10 mL	10 mL	$9.9 \times 10^{-6}$

## 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(铜离子浓度大于0.6 mg/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该为样品浓度的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，应使其添加后样品铜离子浓度加倍。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

步骤	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150 mL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 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：

$$C_{\text{样品}} = Q * C_{\text{标准}}$$

$$C_{\text{标准液}} = \text{标准液浓度}$$

$$C_{\text{样品浓度}} = \text{样品浓度}$$

$$Q = \text{从表5中查得的数值}$$

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	45.3
7	终止电位读数	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 <sup>^</sup> (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
3.0	0.2512	0.2550	0.2586	0.2623
3.5	0.2196	0.2230	0.2264	0.2298
4.0	0.1941	0.1973	0.2005	0.2036
4.5	0.1732	0.1762	0.1791	0.1821
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
7.5	0.0992	0.1012	0.1033	0.1054
7.6	0.0976	0.0997	0.1017	0.1037
7.8	0.0946	0.0966	0.0986	0.1006
8.0	0.0917	0.0936	0.0956	0.0976
8.2	0.0889	0.0908	0.0928	0.0947
8.4	0.0863	0.0882	0.0900	0.0919
8.6	0.0837	0.0856	0.0874	0.0893
8.8	0.0813	0.0831	0.0849	0.0868
9.0	0.0790	0.0808	0.0825	0.0843
9.2	0.0767	0.0785	0.0803	0.0820
9.4	0.0746	0.0763	0.0780	0.0798
9.6	0.0725	0.0742	0.0759	0.0776
9.8	0.0706	0.0722	0.0739	0.0755
10.0	0.0687	0.0703	0.0719	0.0735
10.2	0.0668	0.0684	0.0700	0.0716
10.4	0.0651	0.0666	0.0682	0.0698
10.6	0.0634	0.0649	0.0665	0.0680
10.8	0.0617	0.0633	0.0648	0.0663
11.0	0.0602	0.0617	0.0631	0.0646
11.2	0.0586	0.0601	0.0616	0.0630
11.4	0.0572	0.0586	0.0600	0.0615



$\Delta E$	Q 浓度比			
	28.6	29.1	29.6	30.1
11.6	0.0557	0.0572	0.0586	0.0600
11.8	0.0544	0.0558	0.0572	0.0585
12.0	0.0530	0.0544	0.0558	0.0572
12.2	0.0518	0.0531	0.0545	0.0558
12.4	0.0505	0.0518	0.0532	0.0545
12.6	0.0493	0.0506	0.0519	0.0532
12.8	0.0481	0.0494	0.0507	0.0520
13.0	0.0470	0.0483	0.0495	0.0508
13.2	0.0459	0.0472	0.0484	0.0497
13.4	0.0449	0.0461	0.0473	0.0485
13.6	0.0438	0.0450	0.0462	0.0474
13.8	0.0428	0.0440	0.0452	0.0464
14.0	0.0419	0.0430	0.0442	0.0454
14.2	0.0409	0.0421	0.0432	0.0444
14.4	0.0400	0.0411	0.0423	0.0434
14.6	0.0391	0.0402	0.0413	0.0425
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
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

$\Delta E$	Q 浓度比			
	28.6	29.1	29.6	30.1
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
46.5	0.0022	0.0024	0.0025	0.0027
47.0	0.0021	0.0023	0.0024	0.0026
47.5	0.0020	0.0022	0.0023	0.0025
48.0	0.0019	0.0021	0.0022	0.0024
48.5	0.0019	0.0020	0.0021	0.0023
49.0	0.0018	0.0019	0.0021	0.0022
49.5	0.0017	0.0018	0.0020	0.0021
50.0	0.0017	0.0018	0.0019	0.0020
50.5	0.0016	0.0017	0.0018	0.0019
51.0	0.0015	0.0016	0.0018	0.0019
51.5	0.0015	0.0016	0.0017	0.0018
52.0	0.0014	0.0015	0.0016	0.0017
52.5	0.0013	0.0015	0.0016	0.0017
53.0	0.0013	0.0014	0.0015	0.0016
53.5	0.0012	0.0013	0.0014	0.0015
54.0	0.0012	0.0013	0.0014	0.0015
54.5	0.0011	0.0012	0.0013	0.0014
55.0	0.0011	0.0012	0.0013	0.0014
55.5	0.0011	0.0011	0.0012	0.0013
56.0	0.0010	0.0011	0.0012	0.0013
56.5	0.0010	0.0011	0.0011	0.0012
57.0	0.0009	0.0010	0.0011	0.0012
57.5	0.0009	0.0010	0.0011	0.0011
58.0	0.0009	0.0009	0.0010	0.0011
58.5	0.0008	0.0009	0.0010	0.0010
59.0	0.0008	0.0009	0.0009	0.0010
59.5	0.0008	0.0008	0.0009	0.0010
60.0	0.0007	0.0008	0.0009	0.0009

## 铜离子滴定法

铜离子电极对EDTA滴定剂滴定铜离子样品的终点判断高度敏感。滴定的精度能达到样品中铜离子总浓度的 $\pm 0.1\%$ 。

EDTA能络合铜离子与其它的阳离子。一些碱土离子在较高的pH值下,能与EDTA形成稳定络合物。样品在低pH范围内进行滴定,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。

### 铜离子滴定法设置

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 $\text{Na}_2\text{EDTA}$ 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,样品中铜离子浓度应该大于 $10^{-3}$  mol/L。

## 铜离子滴定法步骤

1. 量取50 mL的样品至150 mL烧杯中。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：

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

其中

$$Q = VEQ * c * TITER$$

VEQ = 等当点时的体积

c = EDTA 滴定剂的名义浓度

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

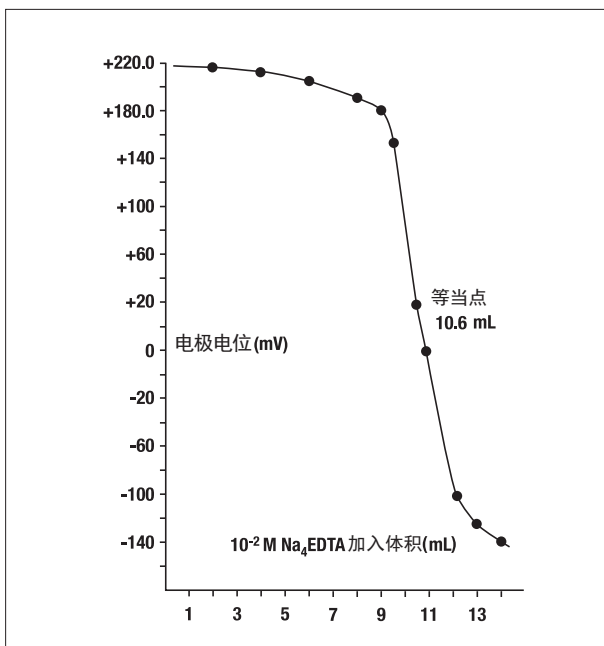


图3 - 典型的滴定曲线：用 $10^{-2} \text{ mol/L Na}_4\text{EDTA}$ 滴定 $10^{-3} \text{ mol/L CuCl}_2$

## 指示剂滴定法

铜离子电极可以指示其他金属离子的滴定等电点。向样品中加入少量铜的络合物，就可以进行络合滴定。等当点的体积可以用来计算样品的浓度。通过指示剂滴定法可以测量大于 $10^{-4}$  mol/L的样品。表6中列出了可进行滴定的离子种类以及所使用的试剂和滴定剂。

1. 配制 $10^{-2}$  mol/L的试剂：使用铜离子标准液和滴定剂(见表6)
2. 配制浓度为样品浓度10倍的滴定剂。
3. 将电极浸入50至100 mL的样品溶液中。记录样品体积。向样品中加入1mL试剂。使用Tx超越系列或G20紧凑型滴定仪，并配备已校准过的玻璃pH电极，进行终点滴定，调节样品溶液pH值为9。
4. 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4。
5. 根据以下公式计算样品溶液初始浓度：

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

其中

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

VEQ = 等当点时的体积

c = EDTA滴定剂的名义浓度

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

表6 - 指示剂滴定法所用的试剂和滴定剂

固态膜铜离子选择性电极进行络合指示滴定, Ross, J.W., 以及Frant, mol/L.S.; Anal. Chem., 1969, 41(13), 1900.

测量离子	试剂 ( $10^{-2}$ mol/L)	滴定剂
钡	CuCDTA	CDTA
钙	CuEGTA	EGTA
钴 (2+)	CuEDTA	EDTA
镁	CuEDTA	EDTA
锰 (2+)	CuEDTA	EDTA
镍	CuTEPA	TEPA
锑	CuEDTA	EDTA
钒	CuEDTA	EDTA
锌	CuTEPA	TEPA

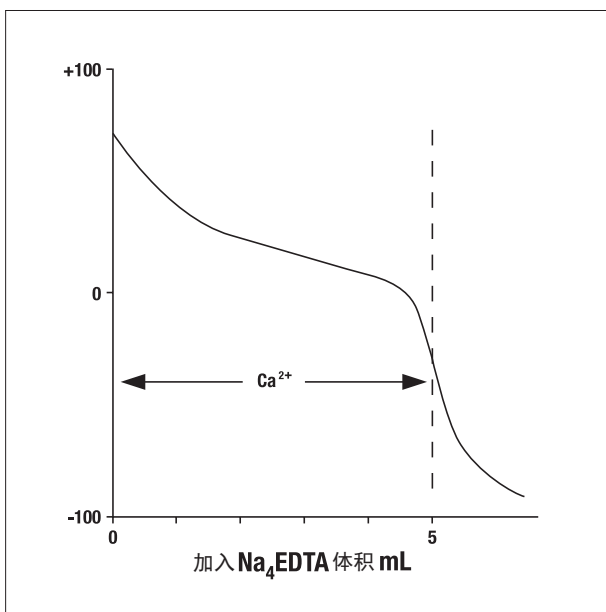


图4 - 滴定100 mL的 $10^{-3}$  mol/L  $Ca^{2+}$   
(样品中添加了CuEDTA指示剂)

## 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。

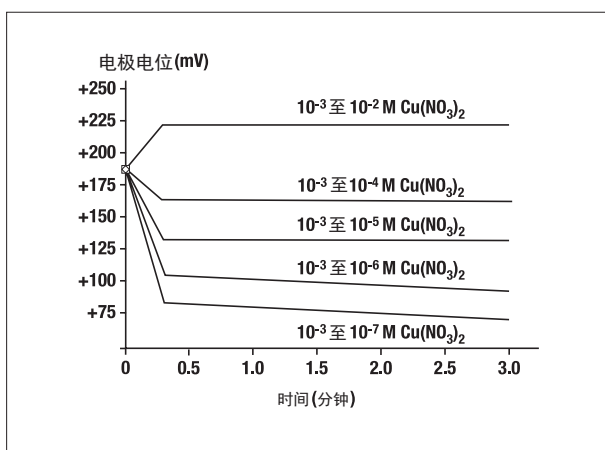


图5- 针对不同浓度 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液，典型的电极响应时间。

## 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

中性溶液中，铜离子电极的检测的下限为 $10^{-8}$  mol/L ( $6 \times 10^{-4}$  mg/L)。在测量浓度低于 $10^{-5}$  mol/L (0.6 mg/L) 的溶液时需注意避免样品受到污染或容器壁对铜离子的吸附。

## 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 $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{F}$ )。测量铜离子 $10^{-3}$  mol/L的样品时，温度每变化 $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 将会造成4%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”，铜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7。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80 $^{\circ}\text{C}$ 下使用。如样品温度与室温差别较大，标准液应该与样品温度一致。电极仅可短时间测量温度超过80 $^{\circ}\text{C}$ 的样品。



表7-理论斜率与温度

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

电极中的离子参比液D能减小液接电位，减少温度对浓度的影响，并加快响应速度。

## 干扰物

汞和银离子会造成铜离子电极敏感部件中毒，溶液中不可含有这两种离子。当电极暴露在含汞或银离子浓度超过 $10^{-7}$  mol/L的溶液中时，此时需要抛光电极敏感表面。当铁离子浓度超过铜离子浓度的1/10时，会影响敏感部件（样品中加入氟化钠并调节pH 值为4至6，可以除去样品中的铁离子）。

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。此时抛光电极可以恢复正常性能。参考**电极维护**章节。

一些情况下氯和溴离子也会干扰铜离子测量。干扰的程度取决于样品中氯或溴离子与铜离子的相对浓度，只有当浓度（mol/L）超过限值是才会产生干扰：

$$(\text{Cu}^{2+})(\text{Cl})_2 > 1.6 \times 10^{-6}$$

$$(\text{Cu}^{2+})(\text{Br})_2 > 1.3 \times 10^{-12}$$

图6 直线以上的区域表示氯或溴离子浓度过高,会导致铜离子电极测量故障。

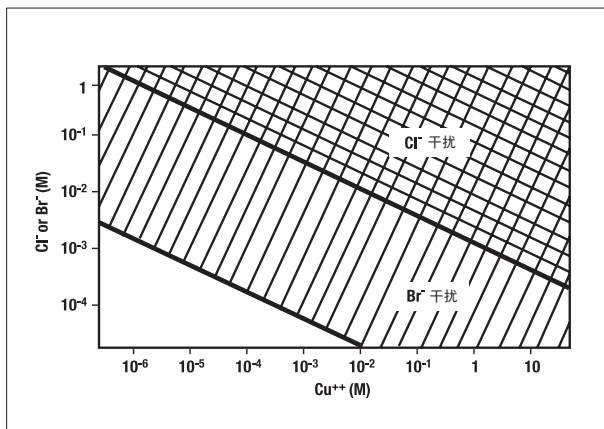


图6- 氯和溴离子对测量的干扰。

## pH 的影响

由于会形成不溶性的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ，铜离子测量时溶液的pH范围有所限制。图7表示了不同浓度的铜离子溶液中，OH对其测量的影响。阴影部分表示了在此pH范围内氢氧根离子已经达到了足够高的浓度，会产生 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀物，并且减少了样品中游离的铜离子浓度。如图所示，铜离子浓度越高，产生氢氧化铜沉淀的pH值约低。调节样品的pH值小于6可以避免氢氧化物沉淀的形成。

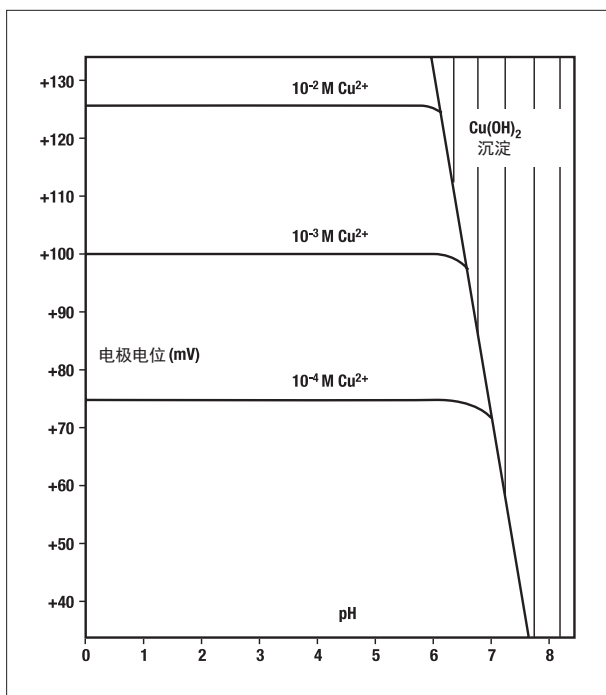


图7 - 氢氧根离子造成铜离子沉淀

## 络合剂

铜离子能与醋酸盐、氨、有机胺、柠檬酸盐、氨基酸和EDTA等常见化学物质形成络合物。络合反应的程度由铜离子浓度、络合剂浓度和溶液pH值决定。电极只对溶液中游离的铜离子产生响应，络合反应会导致测量结果偏低。如果溶液中含有大量（50至100倍）的络合剂，使用已知增量法测量总铜离子浓度。

可溶性的铜化合物还会与硫化物、磷酸盐、氢氧根和其他离子生成沉淀物。沉淀物的形成取决于铜离子的浓度、形成沉淀离子的浓度和溶液的pH值。

## 测量理论

铜离子电极由敏感部件和环氧外壳组成。当敏感部件接触到含铜离子的溶液时，敏感部件将产生电位信号。电极电位的大小由溶液中游离铜离子的多少所决定。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铜离子的含量。

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

E = 测量得到的电极电位

$E_0$  = 参比电位（常数）

A = 溶液中铜离子

S = 活度电极斜率（约28 mV/10倍浓度）

$S = (2.3 RT) / nF$

R和F是常数，T是绝对温度，n = 离子价数

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

$$A = \gamma * C_i$$

与pH电极测量氢离子活度方式相同，铜离子电极测量的是铜离子活度。该方法应用于研究铜物种的生物学影响。为了测量铜离子的活度，使用铜离子标准液作为活度值。不能使用样品溶液校准离子计或pH计。下面列出了硝酸铜标准液的活度值。对于其他的铜离子溶液，其他的离子会影响离子活度。

表 8-25 °C下，硝酸铜标准溶液浓度与活度

浓度 (mol/L)	活度 (mol/L)
$10^{-1}$	$3.2 \times 10^{-2}$
$5 \times 10^{-2}$	$9.6 \times 10^{-3}$
$10^{-2}$	$5.5 \times 10^{-3}$
$5 \times 10^{-3}$	$1.4 \times 10^{-3}$
$10^{-3}$	$7.9 \times 10^{-4}$
$10^{-4}$	$9.2 \times 10^{-5}$
$10^{-5}$	$10^{-5}$

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。在所有的铜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，使不同浓度的铜离子溶液具有固定的活度系数。推荐使用5 mol/L  $\text{NaNO}_3$ 作为铜离子测量的ISA溶液。只要溶液中不含会对电极测量铜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
复合铜离子电极, 带BNC接头 perfectION™ comb Cu <sup>2+</sup> :	<b>51344712</b>
复合铜离子电极, 带Lemo接头 perfectION™ comb Cu <sup>2+</sup> Lemo:	<b>51344812</b>
离子参比液D:	<b>51344753</b>
铜离子标准溶液 1000 mg/L:	<b>51344774</b>
固态膜ISA溶液:	<b>51344760</b>
电极杆适配器:	<b>00022986</b>



## 8. 电极参数

### 膜类型

固态膜

### 浓度范围

$10^{-8}$  mol/L 至 0.1 mol/L ( $6.4 \times 10^{-4}$  mg/L 至 6354 mg/L)

### pH 范围

2 至 12

### 温度范围

0 至 80 °C 连续使用

### 电极电阻

小于 1 M $\Omega$

### 重复性

$\pm 4\%$

### 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-51710844