



Water Hardness Ion Selective Electrode



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

# 水硬度离子选择电极

## 通用说明

### 介绍

水硬度离子选择电极适用于快速、简便、准确、经济地测定水溶液中的水硬度（钙+镁离子总和）。

### 设备的准备

1. 一台离子计 IC7685
2. 水硬度离子选择电极
3. 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. 原厂水硬度标准液（标液），1000 ppm  $\text{Ca}^{+2}$ ，序号为：Cat.# CALAS02；
3. 离子增强剂 (ISA) 溶液，4 M KCl，序号为：CALIS01.
4. 原厂的参比电极填充电解液，Cat.# R001013（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，以消除任何可能在水硬度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 的标定液，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 的标定液，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℃时，发现 10ppm 和 100ppm 两种溶液对应的 mV 读数差值在 23-29 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 水硬度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水硬度离子标液（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水硬度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水硬度标液中，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水硬度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

由于水硬度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样处于相同的温度，温度的差异 1°C 将导致大约 2% 的偏差。
- ◆ 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，在蒸馏水中浸泡电极约 5 分钟并冲洗清洁膜头，再在标准溶液中浸泡约 5 分钟；
- ◆ 所有样品必须是水溶液，不应含有可能溶于膜或提取于液体离子交换器的有机物；
- ◆ 所有的样品和标液必须处于相同的温度，且温度不得高于 40°C，任何 1°C 温差将可能导致大约 2% 的偏差。
- ◆ 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；
- ◆ 水硬度离子电极适用的 pH 范围为 5-10pH，可以使用酸或碱中和这个 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 2%，温度波动、漂移和噪声等因素也会影响重现性。

### ● 干扰

如果存在足够高的浓度时，某些阳离子会干扰水硬度离子电极，导致电极故障、漂移或测量误差。表 1 列出了各种常见干扰阳离子浓度值，在三个水硬度离子浓度下，这些含有这些阳离子浓度可能会引起 10%测量误差。

**表 1：在不同钙或/和镁浓度下会导致 10%测量误差的各种离子的可能干扰浓度。**

干扰离子 摩尔/升)	$10^{-2}M$	$10^{-3}M$	$10^{-4}M$
Zn <sup>+2</sup>	$3.0 \times 10^{-4}$	$3.0 \times 10^{-5}$	$3.0 \times 10^{-6}$
Ba <sup>+2</sup>	$6.0 \times 10^{-3}$	$6.0 \times 10^{-4}$	$6.0 \times 10^{-5}$
K <sup>+1</sup>	$3.0 \times 10^{-1}$	$1.0 \times 10^{-1}$	$3.0 \times 10^{-2}$
Na <sup>+1</sup>	$8.0 \times 10^{-2}$	$3.0 \times 10^{-2}$	$8.0 \times 10^{-3}$
Ni <sup>+2</sup>	$1.0 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-5}$
Cu <sup>+2</sup>	$3.0 \times 10^{-4}$	$3.0 \times 10^{-5}$	$3.0 \times 10^{-6}$
Fe <sup>+2</sup>	$6.0 \times 10^{-4}$	$6.0 \times 10^{-5}$	$6.0 \times 10^{-6}$
Sr <sup>+2</sup>	$4.0 \times 10^{-3}$	$4.0 \times 10^{-4}$	$4.0 \times 10^{-5}$

如果电极不慎浸没在含有高水平的干扰离子中，电极读数可能产生漂移，响应也可能变得迟钝，则须在蒸馏水中浸泡 30 分钟，然后用水硬度标液浸泡 30 分钟后恢复正常。

### ● 络合

硫酸钠，碳酸氢钠，碳酸钙离子，是最常见的一种复合钙镁离子种类，钙镁离子的浓度、络合离子的浓度、溶液的 pH 值和溶液的总离子强度决定了络合的程度，络合作用会降低游离钙镁离子浓度，而钙离子电极仅能测量游离钙镁离子，因此会产生了错误的读数结果。

为了避免形成 CaSO<sub>4</sub>，硫酸浓度必须小于  $5 \times 10^{-4}M$  (50 ppm)，避免了 CaCO<sub>3</sub> 或 CaHCO<sub>3</sub><sup>+</sup> 化合物，溶液的 pH 值应小于 7，而总碳酸盐/碳酸氢盐的浓度应小于  $3 \times 10^{-3}M$  (280 ppm 的碳酸盐)。

### ● 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 0~40°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

通过对钙镁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 25mV，对于钙镁离子浓度超过 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。

### ● 测量极限

在中性溶液中水硬度离子浓度可测量范围低至 0.5 ppm，由于样品受污染可能会影响到低浓度水硬度离子测量的下限，因此谨慎用于测量低于 1 ppm 浓度范围，对于纯的氯化钙溶液检测上限则可以高达 1M。

### ● pH 值的影响

水硬度离子电极只能用于 pH 范围从 5 至 10 的溶液测量；

### ● 电极的寿命

用于实验室测量时，水硬度离子电极能正常使用六个月时间，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。

由于每只水硬度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

水硬度离子电极可以浸在 10 ppm 水硬度标液中短时间保存；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

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)	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
	未使用 ISA 溶液	试用推荐的 ISA 溶液

	仪表或搅拌器不正确接地	检查仪表和搅拌器的接地
	电极浸泡过干扰离子	使用水硬度离子标液浸泡电极
	内部填充电解液过少	正确加注内部填充电解液
漂移(读数向单个方向慢慢的改变)	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
	电极浸泡过干扰离子	使用水硬度离子标液浸泡电极
	加注的电解液不正确	使用原包装的填充电解液
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	试用推荐的 ISA 溶液
	标液中未加注 ISA 溶液	使用 ISA 溶液
	电极浸泡过干扰离子	使用水硬度离子标液浸泡电极
	膜头上有气泡	用反复浸入电极去除气泡
	电极故障	检查电极操作
"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): $10^{-3}M = 40 \text{ ppm } Ca^{+2} = 100 \text{ ppm}$
	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:	0.5 ppm 到饱和
pH 范围:	3 到 10pH
斜率:	25°C 时 10ppm ~ 100ppm 浓度之间 23~ 29 mV
温度范围:	0° 到 40°C
干扰:	$Pb^{+2}$ , $Hg^{+2}$ , $Cu^{+2}$ , $Ni^{+2}$
重现性:	± 2%
外形:	长度 110 mm, 直径 12 mm, 电缆长度 1m
存储:	存储在稀释的水硬度离子溶液中
样品:	不含有机溶剂的水溶液

## 电极测量原理

### Electrode Operation

The water hardness electrode consists of an electrode body containing a liquid internal filling solution in contact with a gelled organophilic membrane containing a water hardness ion exchanger. When the membrane is in contact with a solution containing free calcium/magnesium ions, an electrode potential develops across the membrane. This electrode potential is measured against a constant reference potential, using a standard pH/mV meter or an ion meter. The level of calcium/magnesium ions, corresponding to the measured potential, is described by the Nernst equation:

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

where:  $E$  = measured electrode potential  
 $E'$  = reference potential (a constant)  
 $S$  = electrode slope (-26 mV/decade)  
 $X$  = level of calcium/magnesium ions in solution

The activity,  $X$ , represents the effective concentration of the ions in solution. The total calcium/magnesium ion concentration,  $C_t$ , is the sum of free calcium/magnesium ion,  $C_f$ , and complexed or bound calcium/magnesium ion,  $C_b$ . The electrode is able to respond to only the free ions, whose concentration is :

$$C_f = C_t - C_b$$

Since calcium/magnesium ions form very few stable complexes, the free ion concentration may be equated to the total ion concentration.

The activity is related to the free ion concentration,  $C_f$ , by the activity coefficient,  $\gamma$ , by:

$$X = \gamma C_f$$

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,  $\gamma$ , 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. 水硬度标液，0.1M  $\text{CaCl}_2$ ，原厂订货号：No.WHAAS01.  
0.1M  $\text{CaCl}_2$  溶液的制备：往一个 1000 mL 容量瓶中加入一半蒸馏水，加入 14.7 克氯化钙( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )，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. 水硬度标液，1000 ppm  $\text{Ca}^{+2}$ ，原厂订货号：WHAAS02.  
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 3.67 克氯化钙( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )，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. 水硬度标液，100 ppm  $\text{Ca}^{+2}$ ，原厂订货号：WHAAS03.  
100ppm 溶液的制备：往一个 1000 mL 容量瓶中加入一半蒸馏水，加入 0.37 克氯化钙( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )，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。
4. ISA 溶液（离子浓度调节剂），4M  $\text{KCl}$ ，订货号 No. WHAIS01  
配置方法：将 298 克氯化钾( $\text{KCl}$ )溶剂加到盛有一半蒸馏水的 1 升细颈定量瓶中，旋转定量瓶将固体完全溶解后加蒸馏水定量至 1 升，盖上盖，倒转几次定量瓶，将溶液完全混合。