

# 维护指南



维护建议  
保养技巧  
校准方法  
系统检查

## 日常维护与保养 pH计和电极

METTLER TOLEDO

## 编者言

亲爱的读者：

测量PH值、离子浓度、电导率、电阻率和盐度，是许多实验室里常见的任务。样品可能来自各种不同的领域。样品组成，即溶剂和主要成分，多种多样且涵盖了广泛的浓度范围。测PH值和电导率的样品一般是水相的，然而有机相的样品也常常会有。此外，用户的需求也是多样的，从简单手动到完全自动化的测量，还可能会涉及软件收集数据和其他功能的需求。

为了满足这一系列的需求，有大量的标准方法，以及仪表电极制造商开发出来的解决方案。标准方法用于许多常规需求；对于特殊需求，则需要专用的解决方案。然而，大量的可能性，使仪表和电极的选型并不容易。

本指南深入解析了仪表和电极的特点和性能，使用户能够做出更好的选择，找到更合适的仪表和电极。电极维护的技巧有助于延长它们的使用寿命，并获得准确的结果。本指南有助于找到最合适的解决方案，实现正确的测量。

梅特勒-托利多

### 免责声明

本指南选取了一些应用实例。这些应用实例在我们的实验室中已经过我们仪器的验证，并基于我们目前的知识结构进行实验和数据评估。

然而，由于应用方法的使用和传播超出我们的控制，因此本指南对您方法的适用性、仪器和用途不承担责任。

**当使用化学品和溶剂时，必须遵守安全规范和厂家提示。**

## 目录

1	维护和保养技巧	4
2	校准方法	8
3	简便的系统检查	10
4	pH电极故障排除	12
5	其它	15

## 1. 维护和保养技巧

本章节主要介绍pH和电导电极的维护技巧，以及测量技巧。同时，还将介绍智能电极(ISM)的优点和纯水测量的方法。

### 1.1 pH电极维护

电极日常维护可以延长电极的使用寿命。对于电解液可填充的电极，当电解液的液面低于样品液面，就需要填充电解液，这样可避免样品回流至电极中。电解液需要定期更换，例如一个月，这样可以确保电解液的新鲜，减少由于电解液从填充口处蒸发而产生的结晶。注意电极内部，特别是液络部处不要产生气泡，如果有气泡会导致读数不稳定。像甩动温度计一样，轻轻地甩动电极，可以去气泡。

### 1.2 pH电极储存

电极需要储存在富含离子的水性溶液中。保持pH玻璃膜的敏感凝胶层含有大量水份和离子，更可靠地响应样品pH值。

#### 短期储存

测量间隙或电极短时不用，电极需要储存在盛有专用的Inlab电极储存液<sup>[1]</sup>，或电解液(如：3mol/L KCl)或缓冲液pH4或pH7的容器中。确保容器中电解液液面低于电极中填充液的液面。

#### 长期储存

电极长期储存，需套上保湿帽，保湿帽内装有Inlab电极储存液<sup>[1]</sup>，或与电极内同样的电解液，或pH4缓冲液，或0.1mol/L HCl。确认加液口封闭，减少电解液蒸发，损耗，避免在电极和液络部处形成结晶。电极切勿干燥存放或储存在蒸馏水中，因为这样会影响pH玻璃敏感膜，导致电极寿命减短。

尽管电极不正常的储存，可以通过再生来恢复性能，但以下的建议可以更好地确保电极状态。

#### 温度探头

使用后清洗温度探头，干燥存放于包装盒内，避免损坏。

### 1.3 pH电极清洗

每次测量后用去离子水冲洗电极，切勿用纸擦拭电极。纸张粗糙的表面会刮划并损坏pH敏感玻璃上的凝胶层，并且会在电极上产生静电电荷。静电电荷会导致测量信号非常不稳定。电极被某些样品污染后，需要特殊的清洁护理。下面将进行详细地描述。

#### 硫化银堵塞(Ag<sub>2</sub>S)

如果参比液含有银离子，并且样品含有硫化物，液络部将会被硫化银沉淀堵塞。可使用含有8%硫脲的0.1 mol/L HCl溶液<sup>[1]</sup>清洗液络部。

[1] Inlab电极储存液可从METTLER TOLEDO订购 订货号: 30111142

## 氯化银堵塞(AgCl)

参比液含有银离子，与样品中的氯离子结合，产生的氯化银沉淀会堵塞液络部。可采用浓氨水溶液浸泡电极。

## 蛋白质堵塞

被蛋白质污染的液络部可通过浸泡在胃蛋白酶/HCl (含5%胃蛋白酶的0.1 mol/L HCl)溶液<sup>[2]</sup>中数小时来清洗。

## 其它堵塞

如果液络部被其他物质堵塞，可尝试在含有水或0.1mol/L HC溶液的超声波水浴中处理。

## 1.4 pH电极的再生和寿命

即使电极得到良好的维护和适当地保存，在多次使用后电极性能仍会下降，此时电极玻璃敏感膜也许就需要再生了。将电极浸泡在电极活化液<sup>[3]</sup>中可恢复之前的性能。电极活化溶液由极稀的氢氟酸组成，它可以腐蚀去一层极薄的玻璃膜，形成新鲜的表层。

当使用再生液时，不可浸泡电极超过1–2分钟，否则敏感膜将被彻底腐蚀完，电极就损坏了。

在正确使用和维护的前提下，电极的寿命大致为1至3年。导致减短电极寿命的因素包括高温、测量极限pH值等。

## 1.5 pH测量 – 温度是重要组成

要精确测量pH值必须考虑温度的影响。下面一些简单有效的方法可以避免温度的负面影响，轻松获取精确稳定的结果。

### 自动温度补偿(ATC)

ATC尤其适用于常规体积的样品。

- 含温度探头的pH电极在测量得到稳定信号后，仪表会自动补偿温度对pH值的影响。ATC适用于体积大于10mL的样品。
- 所有型号名称包含“Pro”的Inlab电极，如Inlab Micro Pro、Inlab Science Pro、Inlab Expert Pro等，都包含内置的温度探头，无需担心设置错误的温度或没有设置温度。
- 如果使用不含内置温度探头的电极，推荐搭配使用单独的温度探头。



图1：Inlab电极的温度探头

[1] 硫脲清洗液可从METTLER TOLEDO订购 订货号：51350102

[2] 胃蛋白酶清洗液可从METTLER TOLEDO订购 订货号：51350100

[3] 电极活化液可从METTLER TOLEDO订购 订货号：51350104

## 手动温度补偿(MTC)

MTC同样非常准确，但比较费时。

- 如果已知被测样品的温度(如：在恒温的空调房间，或样品刚从冰箱内取出)，在仪表的测量设置中手动输入温度，从而获得正确的pH测量值。
- 如果被测样品的温度不同，MTC会花更多时间，因为更换样品时需要重新输入对应的温度。



图2：pH计显示的温度和MTC标示

## 样品温度不等于电极温度

对于少量的样品，电极需要长时间达到温度稳定，因此电极温度往往被当成样品温度。样品的体积相比电极的体积要小很多，因此需要等待足够的时间以确保你获得的温度是真实的样品温度。最好的办法是让电极和样品放置的同一个地方，例如同时放置在冰箱、恒温箱或室温下。这样，pH电极、参比电极和样品的温度相同，可以确保最精确的测量。

## 1.6 避免污染电极

电极测量样品时可能会被污染，也许由于样品遗留或微生物污染。如果没有采用Inlab电极，而是采用传统电极测量TRIS缓冲液或蛋白质样品，参比液与样品发生化学反应也会引起污染。

### 避免TRIS缓冲液污染

准确的pH测定对配制缓冲液非常重要。在生物研究中广泛应用的TRIS缓冲液，会损坏pH测量装置。

### TRIS为什么会损坏电极?

测量TRIS缓冲液时，传统pH电极的参比液(含有Ag<sup>+</sup>)与TRIS缓冲液起化学反应引起液络部堵塞。同样，如果溶液中含有蛋白质，比如DSA(牛血清白蛋白)，也会引起堵塞。电极表现为读数缓慢和波动，甚至得到完全错误的结果。

梅特勒的Inlab电极特别适用于TRIS缓冲液，确保准确可靠的测量结果。Inlab电极内的电解液不含银离子，避免与样品反应引起堵塞。



图3：SevenExcellence仪表和Inlab电极

#### 用酶清洗液消除生物污染

Inlab Power、Power Pro、Viscous和Viscous Pro可以进行高温灭菌。先用RNase (RNA酶)和DNase (DNA酶)清洗液清洗电极，可显著去除生物污染。



图4：pH电极进行高温灭菌

## 2. 校准

pH电极需要有规律的进行校准。每天至少校准一次，是最恰当的。校准后可确定电极的斜率和零点。理论斜率和零点可由Nernst 方程式得出：

$$E = E_0 + 2.3RT/nF * \log [H_3O^+] = E_0 + 2.3RT/nF * pH$$

$$\text{斜率} = 2.3RT/nF$$

零点 = 0 mV, pH 7.00时

为了得到正确的测量结果，校准电极的斜率和零点是必不可少的。校准曲线可以使电极测量的mV值与溶液的pH值一一关联。

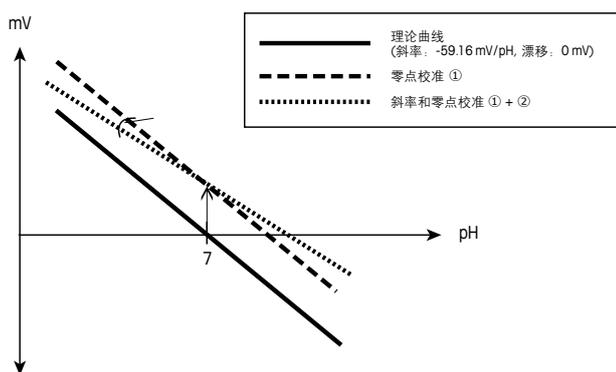


图5: pH电极测量mV值与溶液pH值关联图  
该图显示了理论值曲线、零点校准曲线、斜率零点校准曲线

由于每支电极都有其特征性的零点和斜率，为了得到可靠和精确的结果，最少两点校准是必不可少的。当要测量大范围的pH值时，则需要进行至少3点校准。大多数的pH仪表可以进行3-5点校准。

同时所测量的样品pH值落在所选择标准液范围之内也是非常重要的。

在电极进行校准时,大多数的pH仪表需要输入所用缓冲液的数值。有一些厂家和常用品牌的缓冲液组通常在仪表中会编制成表。这些表格涵盖了不同温度下缓冲液的pH值。这样，校准时只需选择一次缓冲液组，就包括该缓冲液组各个温度下的pH值。梅特勒-托利多缓冲液组的表请见附录5.1。如果没有使用温度探头，需要确保在同一温度下进行校准和测量。这种情况下需要手动输入温度，允许仪表对缓冲液温度进行修正。

用于校准的缓冲液是非常精确的溶液，拥有固定的数值和精度。缓冲液瓶开封后，为了保证校准的准确性，请依照以下的使用规程。

- 第一次使用缓冲液时，在包装上标明日期
- 保证缓冲液包装的密封性，立即使用倒出的缓冲液
- 绝对不要把使用过的缓冲液倒回原瓶，或把不同厂家的缓冲液混合在一起
- 确保没有污染物进入瓶中，保证包装的密封
- 常温下储存缓冲液
- 储存时避免阳光直射

# 校准

- 校准前请清洗电极，不要在原瓶中直接校准
- 绝对不要使用过期的或污染的缓冲液
- 缓冲液到期应及时更换新的缓冲液

在每次清洁、维护、再生或长时间储存不用后，都会对电极电位产生影响，必须进行校准。

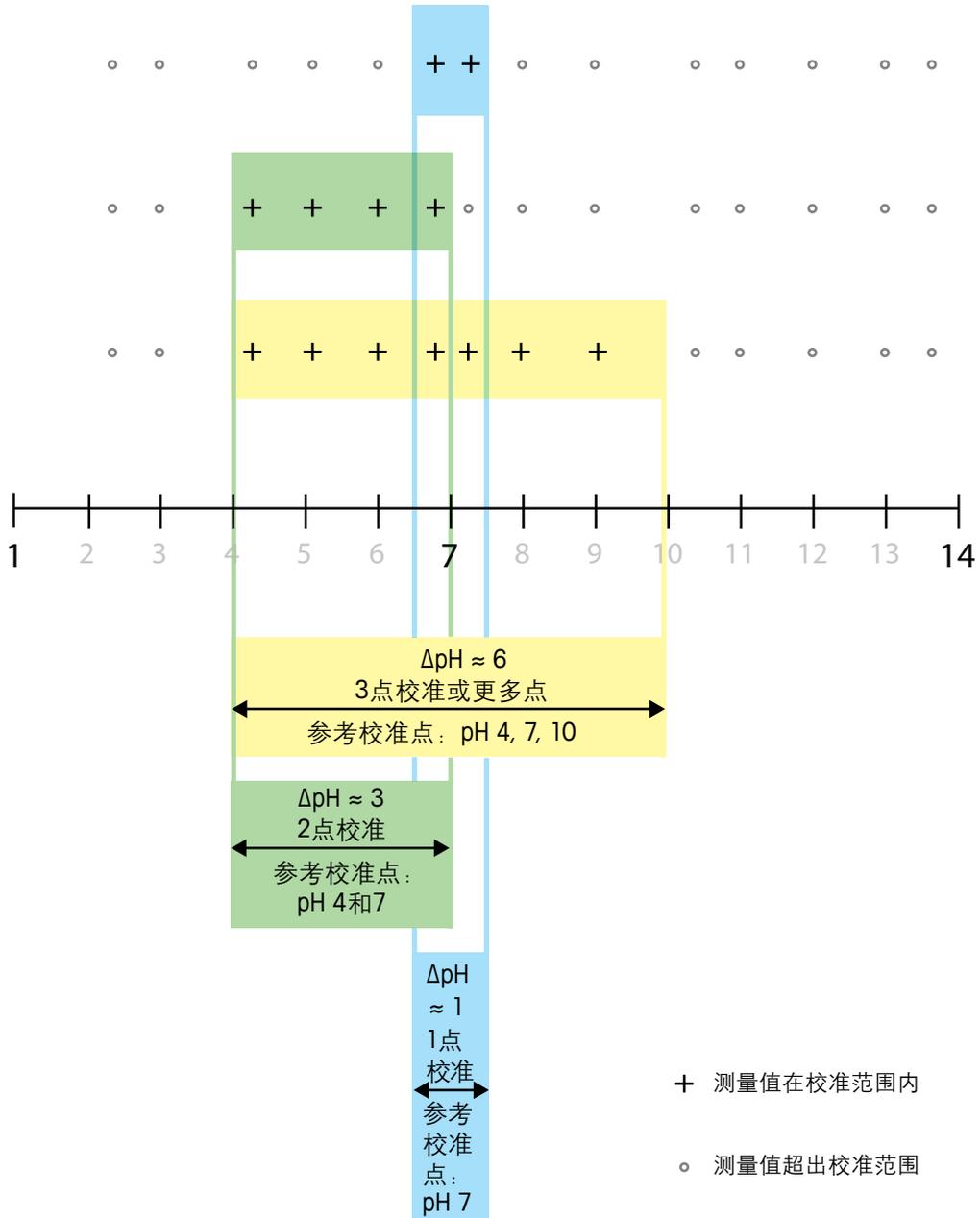


图6: 推荐校准点和校准范围

## 3. 系统检查

恢复pH测量系统性能的第一步是找出问题所在。

### 3.1 问题出在哪里？

将仪表切换至mV模式，把电极浸入pH7.00缓冲液，检查零电位。Ag/AgCl参比系统电极的读数应该为 $0\text{mV} \pm 30\text{mV}$ 。再把电极浸入pH4.01或pH10.00缓冲液中，仪表的读数应比零电位数值大150mV或小150mV。如果读数超范围则继续以下步骤。

### 3.2 应用

你是否使用了正确的电极？针对不同的应用有不同的电极类型，如：非水、低电导、TRIS缓冲液等。访问在线METTLER TOLEDO电极产品指南，确认你使用了正确的电极：[www.electrodes.net](http://www.electrodes.net)

### 3.3 操作

日常检查非常必要：

- 装置是否正确接地或者插头插入接地线插座？
- 电极是否连接正确并摆放稳固？
- 仪表是否使用正确的缓冲液校准？

测量前，检查保湿帽和加液孔保护帽已经移除或安全锁SafeLock™已打开。记住在测量不同的缓冲液或样品前冲洗电极。

### 3.4 pH计

使用短路环(标准配置)或者测试插头测试pH计。如果电位不是0mV，仪表可能有故障。这时请致电联系梅特勒-托利多维修部。

### 3.5 缓冲液

确定选择正确的缓冲液组，使用正确的标准缓冲液，确保缓冲液新鲜。



## 3.6 电缆和接头

可以用更换同型号的电缆的方法测试可拆分电缆，如果没有备用电缆或使用的是不可拆分电缆的电极，可以通过弯曲电缆看信号是否变化的方式检查。

检查并清洁包括仪表接口在内的所有接口。如果你使用的电极是多针MultiPin. 或S7接口，确认它们没有KCl结晶或其他沉淀污染或腐蚀接口导致错误读数。



## 3.7 电极

检查电极外观常常能找到引起错误的重要线索

### 参比电解液

- 确保电解液液面高于样品液面高度
- 排空、冲洗并再填满电极的参比室
- 确保使用的电解液与电极杆或说明书上所标注的一致，并且电解液填充孔打开



### 气泡

- 检查电极内部是否有气泡，如果有气泡，向下轻轻甩动电极，凝胶电解液的电极则应垂直浸入温水中处理。

### 液络部堵塞

- 参考第4章节

## 4. pH电极故障排除

电极是分析成功的关键。由于电极是分析仪器中唯一直接与样品接触的部件，其选择与维护对测量的精确性影响极大。但是，一支选择正确且工作正常的pH 电极仍然可能突然失灵。本文将帮助您甄别可能导致这种情况的原因，并建议通过若干步骤使电极恢复其原有性能。

### 4.1 开始电极诊断之前

测试电极前确保电极电缆和仪器工作正常，然后仔细检查电极。通过检查电极外观常常能够发现导致问题的原因，例如电极测量端有气泡或液络部被堵塞。通常遵循三个步骤可使电极恢复到正常状态：首先，玻璃敏感膜可活化再生；其次，液络部可能需要清洁；第三，可能需要更换电解液。第三点在电极维护章节做详细说明，在此不再赘述。



图7：哪些问题可以解决？

## 4.2 玻璃敏感膜

### a) 诊断

同一个问题常常可能由于多种不同的原因造成。下表帮助您判断什么原因导致pH电极的玻璃敏感膜失效。

原因 \ 现象	玻璃膜老化	玻璃膜擦伤	玻璃膜破裂或电极杆断裂	凝胶层破坏或者脱水	电极干放	玻璃膜上存在钙垢(白膜)	油、脂肪或者焦油沉积	不明物沉积
斜率下降 (>80% - <90%)	●	●				●	●	●
斜率非常低 (<80%)	●		●	●	●			
响应缓慢	●	●		●	●	●	●	●
读数波动	●	●	●	●	●	●	●	●
零点飘移	●	●		●	●	●	●	●
读数上下跳动	●		●			●	●	●
由于	高温, 电极老化	刮擦, 固体颗粒, 清洁不当	机械或温度冲击	低离子浓度样品, 非水样品	贮存不当	测量介质	测量介质	测量介质, 不清洁
恢复电极性能的步骤	活化再生 (参见下页)	电极无法修复	电极无法修复	用缓冲液或自来水活化电极	用缓冲液或自来水活化电极	把电极浸入乙酸中直到沉积物溶解, 之后活化再生电极	用脱脂剂清洁电极, 然后用水冲洗, 必要时活化再生	用适当的清洁剂清洁电极, 必要时活化再生

图标说明:



极有可能



可能



或许

表1: pH敏感玻璃膜: 现象、原因和恢复步骤

### b) 再生步骤

老化或者干放的电极往往由于玻璃膜凝胶层变化而导致校准斜率降低。当电极用于非水样品测量时，也会由于凝胶层脱水而导致类似状况。pH玻璃敏感膜可用再生溶液恢复活性，溶液是HCl和HF的混合物。

**由于这些酸液极具腐蚀性，所以应确保采取必要的安全防护措施，例如，佩戴护目镜，穿戴实验室工作服和耐化学防护手套。**

将再生液放入小体积的耐酸容器中。把电极的测量端浸入再生液5~15分钟。最深浸入点为pH 敏感玻璃的上沿(如图8)，不要把电极杆浸入溶液，氢氟酸会损伤电极杆。

用去离子水仔细冲洗电极，之后用pH7的缓冲液浸泡一小时左右。最后把电极在参比电解液中浸泡整晚。

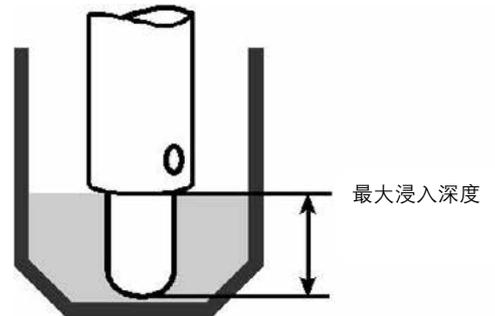


图8：再生过程

## 4.3 液络部

### a) 判断

有问题的电极通常存在液络部堵塞现象。大多数情况下可以看出液络部变色，有些是黑色的，有些是灰色或者灰白色的。有时变色很不明显，只有透过玻璃从另一边检查陶瓷芯才能看出。可以看到内部为白色，到外部逐渐变为灰白或灰色。硫化银沉淀使液络部看起来是黑色的。蛋白质沉淀导致的微白变色很难目测。这种形式的污染很少仅在表面发生，通常会渗透进液络部。亲脂物质例如脂肪和油会在液络部表面形成一层薄的不渗水层，这种情况通常无法目测。

### b) 清洁步骤

下表提供有关清洁陶瓷液络部的提示和技巧。有些措施同时适用于电极内部和外部。这些方法同样适用于陶瓷液络部被污染的氧化还原电极和单独使用的参比电极。

污染类型	清洁剂	反应时间	备注
硫化银	硫脲	5-60分钟	直至变色消失
适用于各类污染。消除不明污染物之首选。	0.1 mol/L HCl	12小时左右	也可用于内部清洁
适用于各类污染。消除不明污染物之次选。	铬盐硫酸混合物	30分钟左右	也能有效清洁敏感膜上的沉积物。电极在此步骤后必须再生。
蛋白质	蛋白酶/HCl清洗溶液	> 1小时	也可用于内部清洁
蛋白质	2%NaOH	20分钟左右	
亲脂物质	乙醇丙酮	30分钟左右	特别适用于食用油。可能需用软刷
钙垢, 水垢	乙酸	30分钟左右	电极在此步骤后必须再生
皂液, 表面活性剂	80° C 热水	12小时左右	将电极用热水冲洗干净, 之后浸没在热水中约12小时至冷却。只能使用自来水, 不能使用蒸馏水或去离子水。

表2: 液络部堵塞: 原因和清洁步骤

即便采取以上所有补救措施, 并非所有失效电极都能修复。在使用过程中若导线或者护套损坏将不可修复, 这种情况必须更换电极。

## 5. 其它

### 5.1 指南

A Guide to pH Measurement, Mettler-Toledo AG, 51300057, (2013)

Guide pour les mesures de pH, Mettler-Toledo AG, 51300185, (2013)

Anleitung zur Messung von pH, Mettler-Toledo AG, 51300058, (2013)

电导率测量指南 12320580(2014)

Guide des mesures de conductivité, Mettler-Toledo AG, 30099123, (2013)

Ein Leitfaden für Leitfähigkeitsmessungen, Mettler-Toledo AG, 30099122, (2013)

Guía para la medición de la conductividad, Mettler-Toledo AG, 30099124, (2013)

生命科学解决方案-pH和电导率 12320503(2011)

### 5.2 在线研讨会

我们提供不同主题的在线研讨会, 您可选择参加您感兴趣的场次。

在线研讨会现场可以提问, 并且可以就您感兴趣的问题与梅特勒-托利多专家和其他参与者一起进行讨论。

► [www.mt.com/webinars](http://www.mt.com/webinars)

# 良好的测量规范

## 5步优化测量结果

GEP的5个步骤始于对测量需求和相关风险的评估。

利用以下这些信息，GEP在选型、安装、校准、操作方面提供直接有效的建议。

- 确保结果的精度和准确性
- 遵循法规，安全审计
- 提高生产率，降低成本
- 专业认证和培训

## 良好的电化学管理规范

### GEP助力可靠的pH测量



欲了解GEP更多信息请访问

► [www.mt.com/GEP](http://www.mt.com/GEP)

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

访问网站，获得更多信息



**梅特勒-托利多**  
实验室/过程分析/产品检测设备  
地址：上海市桂平路589号  
邮编：200233  
电话：021-64850435  
传真：021-64853351  
E-mail: ad@mt.com

**工业/商业衡器及系统**  
地址：江苏省常州市新北区  
太湖西路111号  
邮编：213125  
电话：0519-86642040  
传真：0519-86641991  
E-mail: ad@mt.com

**北京分公司**  
电话：010-58523688

**天津分公司**  
电话：022-23195151

**重庆分公司**  
电话：023-62955089

**广州分公司**  
电话：020-32068786

**成都分公司**  
电话：028-85975916

**西安分公司**  
电话：029-87203500

**哈尔滨分公司**  
电话：0451-51717644

**杭州分公司**  
电话：0571-85271808

**厦门分公司**  
电话：0592-2070609

**郑州分公司**  
电话：0371-65628818

**新疆分公司**  
电话：0991-3736253

**昆明分公司**  
电话：0871-3156835

**青岛分公司**  
电话：0532-85768231

**济南分公司**  
电话：0531-86027658

**石家庄分公司**  
电话：0311-86030316

**南京分公司**  
电话：025-86898266

**武汉分公司**  
电话：027-85712292

**长沙分公司**  
电话：0731-82280150



欢迎添加实验室微信号



微信号：MT-LAB

梅特勒-托利多始终致力于其产品功能的改进工作。基于该原因，产品的技术规格亦会受到更改。如遇上述情况，恕不另行通知。 Printed in P.R. China 2015/09