

## 0631 pH 值测定法

pH 值是水溶液中氢离子活度的方便表示方法。pH 值定义为水溶液中氢离子活度 ( $a_{\text{H}^+}$ ) 的负对数, 即  $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$ , 但氢离子活度却难以由实验准确测定。为实用方便, 溶液的 pH 值规定为由下式测定:

$$\text{pH} = \text{pH}_s - \frac{E - E_s}{k}$$

式中  $E$  为含有待测溶液 (pH) 的原电池电动势, V;

$E_s$  为含有标准缓冲液 (pH<sub>s</sub>) 的原电池电动势, V;

$k$  为与温度 ( $t, ^\circ\text{C}$ ) 有关的常数。

$$k = 0.05916 + 0.000198(t - 25)$$

由于待测物的电离常数、介质的介电常数和液接界电位等诸多因素均可影响 pH 值的准确测量, 所以实验测得的数值只是溶液的表观近似 pH 值, 它不能作为溶液氢离子活度的严格表征。尽管如此, 只要待测溶液与标准缓冲液的组成足够接近, 由上式测得的 pH 值与溶液的真实 pH 值还是颇为接近的。

溶液的 pH 值使用酸度计测定。水溶液的 pH 值通常以玻璃电极为指示电极、饱和甘汞电极或银-氯化银电极为参比电极进行测定。酸度计应定期进行计量检定, 并符合国家有关规定。测定前, 应采用下列标准缓冲液校正仪器, 也可用国家标准物质管理部门发放的标示 pH 值准确至 0.01pH 单位的各种标准缓冲液校正仪器。

### 1. 仪器校正用的标准缓冲液

(1) 草酸盐标准缓冲液 精密称取在  $54^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$  干燥 4~5 小时的草酸三氢钾 12.71g, 加水使溶解并稀释至 1000ml。

(2) 苯二甲酸盐标准缓冲液 精密称取在  $115^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$  干燥 2~3 小时的邻苯二甲酸氢钾 10.21g, 加水使溶解并稀释至 1000ml。

(3) 磷酸盐标准缓冲液 精密称取在  $115^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$  干燥 2~3 小时的无水磷酸氢二钠 3.55g 与磷酸二氢钾 3.40g, 加水使溶解并稀释至 1000ml。

(4) 硼砂标准缓冲液 精密称取硼砂 3.81g (注意避免风化), 加水使溶解并稀释至 1000ml, 置聚乙烯塑料瓶中, 密塞, 避免空气中二氧化碳进入。

(5) 氢氧化钙标准缓冲液 于  $25^\circ\text{C}$ , 用无二氧化碳的水和过量氢氧化钙经

充分振摇制成饱和溶液，取上清液使用。因本缓冲液是 25℃时的氢氧化钙饱和溶液，所以临用前需核对溶液的温度是否在 25℃，否则需调温至 25℃再经溶解平衡后，方可取上清液使用。存放时应防止空气中二氧化碳进入。一旦出现浑浊，应弃去重配。

上述标准缓冲溶液必须用 pH 值基准试剂配制。不同温度时各种标准缓冲液的 pH 值如下表。

温度 /°C	草酸盐 标准缓冲液	苯二甲酸盐 标准缓冲液	磷酸盐 标准缓冲液	硼砂 标准缓冲液	氢氧化钙 标准缓冲液 (25℃饱和溶液)
0	1.67	4.01	6.98	9.46	13.43
5	1.67	4.00	6.95	9.40	13.21
10	1.67	4.00	6.92	9.33	13.00
15	1.67	4.00	6.90	9.27	12.81
20	1.68	4.00	6.88	9.22	12.63
25	1.68	4.01	6.86	9.18	12.45
30	1.68	4.01	6.85	9.14	12.30
35	1.69	4.02	6.84	9.10	12.14
40	1.69	4.04	6.84	9.06	11.98
45	1.70	4.05	6.83	9.04	11.84
50	1.71	4.06	6.83	9.01	11.71
55	1.72	4.08	6.83	8.99	11.57
60	1.72	4.09	6.84	8.96	11.45

## 2. 注意事项

测定 pH 值时，应严格按仪器的使用说明书操作，并注意下列事项。

(1) 测定前，按各品种项下的规定，选择两种 pH 值约相差 3 个 pH 单位的标准缓冲液，并使供试品溶液的 pH 值处于两者之间。

(2) 取与供试品溶液 pH 值较接近的第一种标准缓冲液对仪器进行校正（定位），使仪器示值与表列数值一致。~~(3) 仪器定位后，~~再用第二种标准缓冲液核对仪器示值，~~误差相差~~应不大于  $\pm 0.02$  pH 单位。若大于此偏差，则应小心调节斜率，

使示值与第二种标准缓冲液的表列数值相符。重复上述定位与斜率调节操作，至仪器示值与标准缓冲液的规定数值相差不大于 0.02pH 单位。或者，采用上述两种标准缓冲液对仪器进行自动校正，使斜率为 90%~105%，漂移值在  $0 \pm 30$  mV 之内，再用 pH 值介于两种校正缓冲液之间的第三种标准缓冲液验证，至仪器示值与验证缓冲液的规定数值相差不大于 0.05pH 单位。否则，需检查仪器或更换电极后，再行校正至符合要求。

(43) 每次更换标准缓冲液或供试品溶液前，应用纯化水充分洗涤电极，~~然后将水吸尽，也可再用~~所换的标准缓冲液或供试品溶液洗涤，~~或者用纯化水充分洗涤电极后将水吸尽。~~

(54) 在测定高 pH 值的供试品和标准缓冲液时，应注意碱误差的问题，必要时选用适当的玻璃电极测定。

(65) 对弱缓冲液或无缓冲作用溶液的 pH 值测定，除另有规定外，先用苯二甲酸盐标准缓冲液校正仪器后测定供试品溶液，并重取供试品溶液再测，直至 pH 值的读数在 1 分钟内改变不超过  $\pm 0.05$  止；然后再用硼砂标准缓冲液校正仪器，再如上法测定；两次 pH 值的读数相差应不超过 0.1，取两次读数的平均值为其 pH 值。

(76) 配制标准缓冲液与溶解供试品的水，应是新沸过并放冷的纯化水，其 pH 值应为 5.5~7.0。

(87) 标准缓冲液一般可保存 2~3 个月，但发现有浑浊、发霉或沉淀等现象时，不能继续使用。

pH 值有时也用酸碱度表示。在测量精度要求不高的情况下，可采用指示剂法或试纸法。