

# pH 测量指南

## 一 实验室 pH 原理与应用

### 目录

<b>1</b>	<b>pH 测量入门</b>
1.1.	酸性或碱性
1.2.	为什么需要测量 pH 值?
1.3.	<b>pH 测量工具</b>
	a) 指示电极
	b) 参比电极
	c) 复合电极
1.4.	如何准确测量 pH 值?
	a) 样品制备
	b) 校准
	c) pH 电极
	d) 所需精度
	<b>pH 测量步骤</b>
<b>2.</b>	<b>电极的选择与维护</b>
2.1	不同类型的液络部
	a) 陶瓷液络部
	b) 套筒式液络部/球形玻璃液络部
	c) 开放式液络部
2.2.	参比系统与电解液
2.3.	玻璃膜类型与形状
2.4.	<b>pH 电极的分类应用</b>
	普通样品
	污浊样品
	乳浊液
	半固体或固体样品
	平面样品和极微量样品
	微量样品和特殊容器样品
	<b>InLab Power (Pro)</b>
2.5	电极的维护
2.6.	电极的储存
	短时间储存
	长时间储存
	温度探头
2.7.	电极清洗
	硫化银堵塞 ( $\text{Ag}_2\text{S}$ )

	氯化银堵塞 (AgCl)
	蛋白质堵塞
	其它原因堵塞
<b>2.8.</b>	电极的再生与寿命
<b>2.9.</b>	附加说明
<b>3.</b>	<b>pH 测量问题解决指南</b>
<b>3.1.</b>	检查仪表和电缆
<b>3.2.</b>	检查样品温度和应用范围
<b>3.3.</b>	检查缓冲液和校准步骤
	缓冲液使用技巧
<b>3.4.</b>	检查电极
<b>4.</b>	<b>pH 原理知识</b>
<b>4.1.</b>	<b>pH 值的定义</b>
<b>4.2.</b>	浓度与活度的关系
<b>4.3.</b>	缓冲溶液
	缓冲能力 ( $\beta$ )
	稀释值 $e$ ( $\Delta\text{pH}$ )
	温度的影响 ( $\Delta\text{pH}/\Delta T$ )
<b>4.4.</b>	<b>pH 测量中的原电池</b>
	指示电极
	参比电极
<b>4.5.</b>	<b>pH 校准的设置</b>
<b>4.6.</b>	<b>温度对 pH 的影响</b>
	温度对电极的影响
	等温交叉点
	更多的温度现象
	温度对测量样品的影响
<b>4.7.</b>	<b>测量特殊样品</b>
	碱误差
	酸误差
	参比电解液发生反应
	有机溶剂
<b>5.</b>	<b>附录</b>
<b>5.1.</b>	<b>METTLER TOLEDO 缓冲溶液温度对照表</b>

本指南深入浅出地介绍了实验室中测量 pH 的原理与应用。同时提供了大量测量过程中的提示与技巧，为介绍酸碱值的测量理论打下了基础。也介绍了各种类型 pH 电极的应用，和针对不同样品，选择电极的标准。

## 1. pH 测量入门

### 1.1. 酸性或碱性?

为什么我们把醋列为酸类?原因是醋中含有过量的水合氢离子( $H_3O^+$ ), 溶液中过量的水合氢离子, 会使溶液呈酸性。相反含有过量氢氧根离子( $OH^-$ )的溶液, 则呈碱性。在纯水体系中水合氢离子和氢氧根离子相互中和。我们称这种溶液的 pH 值为中性。



图 1. 酸与碱形成水的反应

凡是能释放出氢离子或质子的物质叫酸, 此溶液既为酸性。盐酸、硫酸、醋酸或醋是一些众所周知的酸。以下是醋酸的分解式:

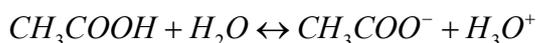


图 2. 醋酸的分解式

不是每一种酸的酸性都一样强。溶液的确切酸度, 是由溶液中氢离子总数所决定的。pH 值的定义是指溶液中氢离子浓度的负对数(准确地说,是由溶液中氢离子的活度所决定)。

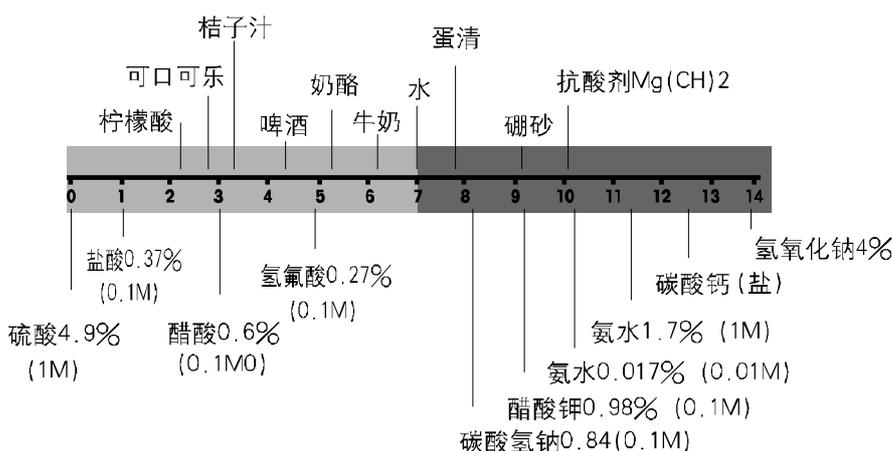
(更多关于氢离子的活度知识, 请参考 4.2 章)

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

图 3. pH 值计算公式.

通过 pH 值测量, 物质的酸碱度可以进行量化。图 4 列出了一些日常用品和化学制品的 pH 值。

### 食品饮料/生活用品



### 化学品

图 4. 日常用品和化学品的 pH 值

pH 7 至 14 属于碱性范围, 在此范围中氢氧根离子 ( $OH^-$ ) 过量。这种溶液的 pH 值是由溶于水溶液的碱基所造成的, 碱基分解释放出的氢氧根离子使溶液呈碱性。氢氧化钠、

氨水和碳酸盐是众所周知的碱。



图 5. 氨和水的反应式

水溶液的 pH 范围包括酸性范围和碱性范围，数值从 0 至 14。pH 0 至 7 称为酸性，pH 7 至 14 称为碱性，pH 为 7 时，则称为中性。

## 1.2. 为什么需要测量 pH?

测量 pH 主要有以下几个原因：

- 制造性质稳定的产品 - 生产过程中，为了确保得到所期望的产品，调控 pH 值至关重要。pH 值能明显的改变最终产品的性状与口味。
- 减少生产成本 - 这和上述的原因相关。如果在特定的 pH，产量能达到最高，当然生产的成本自然就节约了。
- 减少对人类、资产和环境的危害 - 有些产物在特定的 pH 会产生危害性。为了保护人类与资产的安全，我们对排放到环境中的有害物质应严格控制。判断物质是否有危害性，第一步就是测量它的 pH 值。
- 实现管理法规的要求 - 如上所述，一些产物具有危害性。政府机构为保护人民免受危险物质的伤害，制订相应的管理法规。
- 保护设备、设施 - 生产线上一些生产设备直接和反应物接触，如果不适当地控制 pH 值，就会造成设备腐蚀。因此为了避免腐蚀造成的生产线寿命减短，我们应该对 pH 进行监控。
- 进行研发 - 在研发过程中，比如研究生物化学工艺，pH 值是一个非常重要的参考参数，往往会影响最后研究的成果。
- 以上这些例子介绍了各种应用中 pH 的重要性，解释了 pH 为什么需要测量。

## 1.3. pH 测量工具

测量 pH 必须使用对氢离子敏感的指示电极。测量的原理是使用一个对氢离子感应的玻璃膜传感器，检测传感器与样品溶液间产生的信号。然而，单单有 pH 电极的指示电位是不够的，我们还需要第二电极。第二电极可以为指示电极提供稳定的参比信号或电位。测量 pH 值必须一起使用这两种不同电位的电极。pH 电极根据氢离子浓度而产生电信号，电信号的大小决定了溶液的酸碱度。

参比电极则对氢离子浓度无响应，因此可以为 pH 指示电极提供相同、稳定的电位。两电极间的电位可决定溶液的 pH 值，即溶液中氢离子的数量。电位与溶液中氢离子浓度呈线性函数关系，函数公式见图 6：

E	= $E_0 + 2.3RT / nF * \log [H_3O^+]$
E	=测量电位
$E_0$	=常数
R	=气体常数
T	=开氏温度
N	=离子价数
F	=法拉第常数

图 6. 溶液中氢离子浓度与 pH 电极的输出电位的关系。

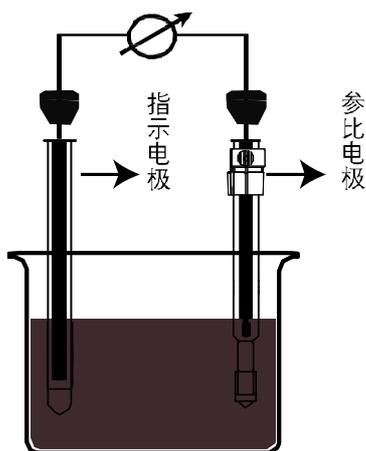


图7. pH电极和参比电极测量

图7中 pH测量由两个独立的电极组成，如图中的pH指示电极和参比电极。如今两个独立的电极合并为一支复合电极已经十分普遍。这三种电极各有特点和其应用领域。

### a) pH 电极

pH电极是直接响应溶液中pH的部分。它由玻璃杆、玻璃氢离子敏感膜组成。敏感膜与水性溶液接触时，其外部会形成一层凝胶层。同时由于电极内部充满水性电解质溶液，膜内部也有一层凝胶。凝胶层的实例请见下图：

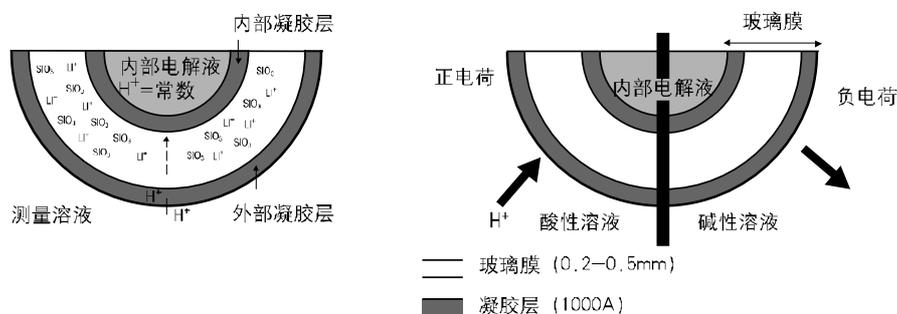


图 8. 玻璃膜界面图

凝胶层内和周围的氢离子根据测试溶液中氢离子的浓度即pH不同，会发生渗出或渗入凝胶层。如果溶液是碱性的， $H^+$ 将会向外渗出，膜外就形成了负电荷。由于玻璃电极内部的电解液拥有恒定的pH值，测量过程中膜内部表面的电位保持恒定。如此造成了pH电极的内部和外部的电荷不同。

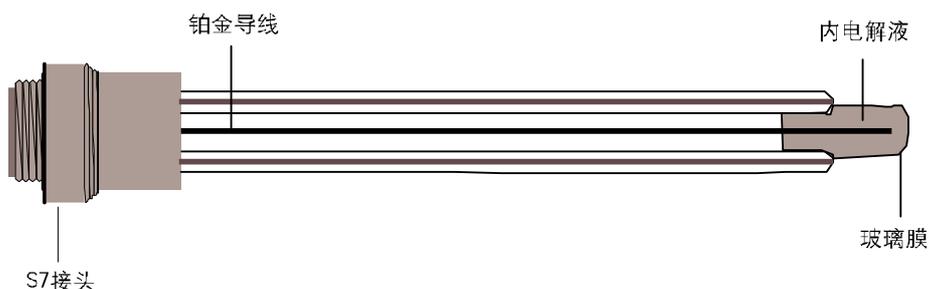


图9是标准pH电极的结构图。

### b) 参比电极

参比电极可以为pH电极的电位的测量提供一个确切、稳定的参比电位。为了达到这个目的，参比电极需要由对 $H^+$ 无感应的玻璃而制成。并且参比电极浸入样品溶液时填充口必须保持敞开。为此参比电极上需制成开放式或接触式液络部，确保内部溶液或参比电解液能渗入样品中。正确的测量时，参比电极和pH半电池必须浸入相同的溶液中。以下是典型的参比电极结构图：

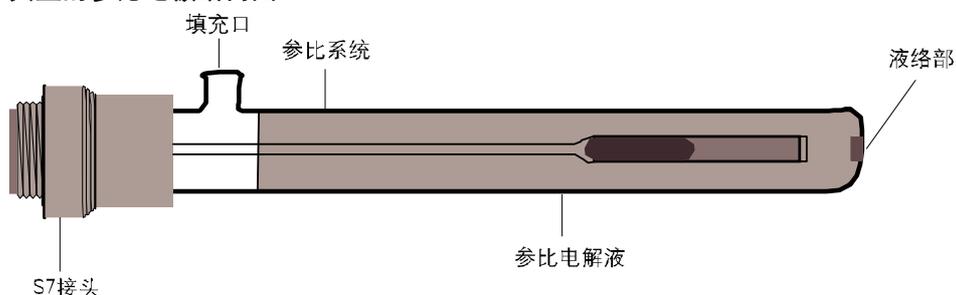


图 10. 参比电极包括参比电解液、参比导线、和液络部

电极的结构包括浸没在确定的内参比电解液中的导线，内参比液通过液络部间接地和样品溶液接触，接触部分可以确保稳定的电位。参比系统共有多种，目前使用最多的是Ag/AgCl参比系统。参比电解液和Ag/AgCl参比导线决定了此参比系统的电位。为了得到系统的低电阻，参比电解液必须保持高离子浓度(更多详细资料请看4.4 章节)。由于测量过程中参比电解液需流入样品溶液，我们必须当心参比电解液与样品溶液发生化学反应，避免化学反应影响电极状态和测量结果(更多详细资料请看2.2章节)。

### c) 复合电极

复合电极(图 11) 比起两个独立的半电池电极，操作更便捷，如今使用非常普遍。复合电极中pH敏感玻璃电极位于中间，外围被充满了参比电解液的参比电极所包围。复合电极中的pH电极和参比电极部分和独立的电极拥有同样的功能，唯一的区别是把独立的电极整合为一支电极，更便于使用。只有当pH电极和参比电极两者的使用寿命相差很大，才推荐使用独立的电极。

更便捷的电极是在复合电极中加入温度探头，这样就能简单的进行温度补偿，这种电极称为3合1电极。

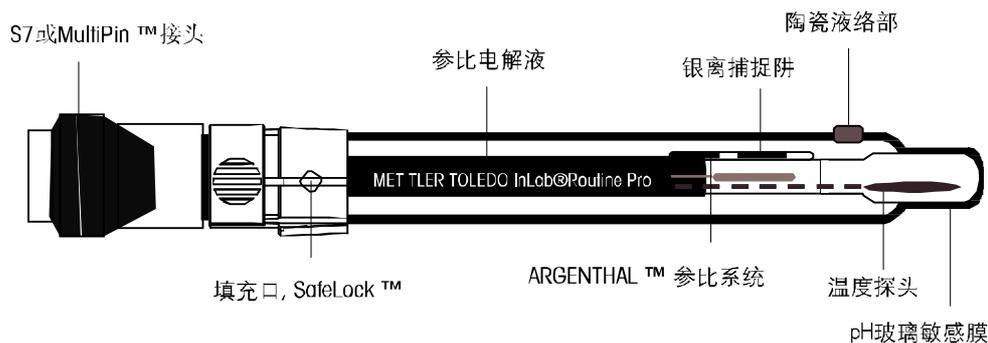


图11. 典型的复合电极包括内部pH电极和外部参比电极

#### 1.4. 正确测量 pH 指南

pH测量的工具非常简单、易用、只要正确地操作即能得到可靠数据。以下我们将讨论几个重要的指导方针。如何得到正确和精确的pH测量，分步测量指导将在本节最后介绍

##### a) 样品的准备

当准备样品时，有一点必须考虑，那就是温度。这是因为pH值与温度有关，pH电极给出的是由温度所决定的测量结果。只要记录温度并进行温度补偿，这个问题就能解决了。开始测量pH之前，搅拌样品确保样品均一性，避免电极所在部位不同，而造成的结果不同。容器中的样品需要足够的量，这样才能把参比电极的液络部完全浸入样品中。必须保证参比电极和外部样品接触，电解液能渗入样品。当然测量中使用符合GLP要求的，合适、干净、贴有标签的玻璃器皿自是不用说的了。

##### b) 校准

pH电极需要有规律地进行校准。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：

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

$$\text{斜率} = 2.3RT / nF$$

$$\text{零点} = 0 \text{ mV} , \text{ pH } 7.00 \text{ 时}$$

图 12. pH电极的斜率和零点

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。

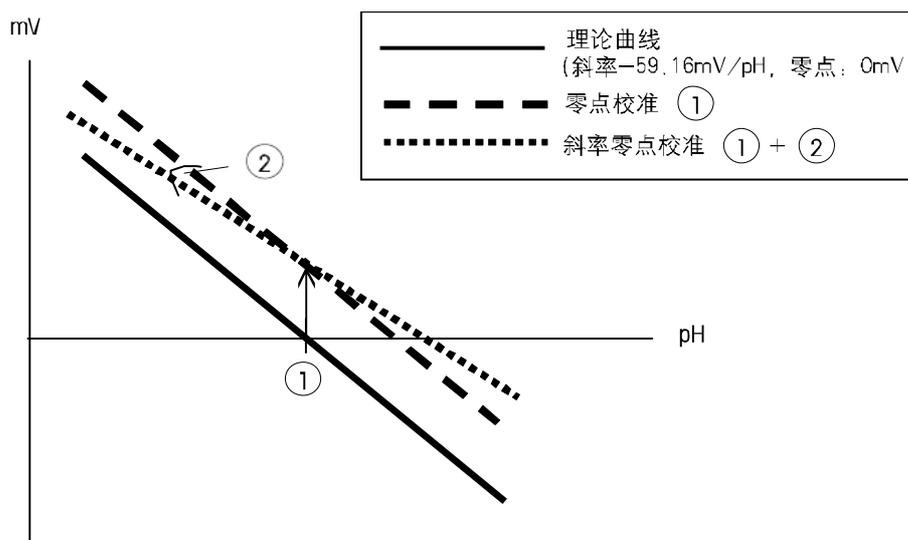


图 13. pH电极测量mV值与溶液pH值关联图

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之中也是非常重要的。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，请更换新的缓冲液。

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。

### c) pH电极

pH电极决定了pH测量的准确性，所以pH电极状态至关重要。因此为了延长pH电极的使用寿命和结果的精确性，电极的日常维护，非常重要。

如果电极使用后不进行清洗或长时间忽略电极维护，电极将不再准确，系统的精确性也

很快下降。这点表现为电极斜率逐步下降。

当斜率下降至50mV/pH（等于斜率85%）或零点超过 $\pm 30$  mV，一些处理方法可以使电极恢复到预期的性能，但为了测量结果的准确性，还是需要更换新的电极。而且包括错误的维护，参比液络部堵塞，电解液流失，玻璃球污染，使用错误的校准缓冲液，都可能导致电极斜率和性能下降。

更多详细的电极维护请看章节2。

温度对于电极也是一个重要的影响因素。电极测量样品的电位部分取决于样品的温度。由于已知温度对pH呈线性关系，所以可以进行补偿。然而当电极与样品间存在温度梯度，就会出现一个问题，导致pH测量的漂移，直到电极温度与样品温度相同，才能获得稳定的读数。

#### d) 预期测量的精确度

测量的精确度受到多种因素影响，包括校准时缓冲液的精度，是否使用了温度补偿，是否使用了合适的电极，是否有充足的时间测量，是否选择了正确的终点与测量模式等等。当这些因素得到了充分的考虑，所测量的精度误差小于 $\pm 0.05$ 。

#### pH测量分步指导

此分步指导以复合pH电极为例。如果使用单独的pH电极和参比电极，确保两者连接在同一仪表上，浸入在同样的测量样品中。

##### 准备

- 1) 选择适合样品的电极（见章节2）。
- 2) 连接电极和温度探头至仪表。

##### 校准

- 3) 打开pH仪表并选择正确的校准缓冲液组或缓冲液值。
- 4) 如果没有连接温度探头，设置手动温度补偿。
- 5) 如果没有自动温度补偿，调控正确的缓冲液温度。
- 6) 在干净的烧杯中倒入足够量的缓冲溶液，准备校准。
- 7) 保证所使用缓冲液校准顺序，除非pH仪表拥有缓冲液自动识别功能。  
(所有的梅特勒-托利多pH仪表都拥有缓冲液自动识别功能)。
- 8) 从支架上取下电极，检查电极是否有明显的问题。确保电解质填充口开启，电极内部为常压，保证电解质缓慢地渗入样品中。
- 9) 使用蒸馏水或去离子水冲洗电极。
- 10) 轻轻的搅拌第一个缓冲液，并把电极浸入其中。
- 11) 轻按pH仪表的校准键。
- 12) 等待数值稳定。梅特勒-托利多仪表都有自动终点模式，数值稳定后，仪表显示会自动锁定。
- 13) 从缓冲液中取出电极并清洗。
- 14) 轻轻的搅拌第二个缓冲液，并把电极浸入其中。
- 15) 轻按pH仪表的校准键。
- 16) 等待测量终点，屏幕自动锁定。
- 17) 从缓冲液中取出电极并清洗。

- 18) 进行第三点校准, 重复8) –11) 步骤. 校准结束后, 轻按仪表相关的键如读数键, 退出校准程序。
- 19) 查询仪表中的校准结果。
- 20) 保存校准结果。
- 21) 从缓冲液中取出电极并清洗, 放在支架上保存。

### 测量

- 1) 在烧杯中倒入足够量的样品溶液, 保证电极和液络部进入样品。
- 2) 保证已知样品的温度或可以通过内置温度探头测得温度。
- 3) 轻轻地搅拌样品溶液, 并把电极浸入样品。
- 4) 如果样品的温度与电极温度相差太多, 确保温度梯度所造成的漂移已经停止, 然后才读取pH值。
- 5) 轻按仪表测量键, 等待终点稳定。
- 6) 取出电极, 用蒸馏水或去离子水冲洗。
- 7) 多个样品重复1) –6) 步骤, 样品全部测量结束。
- 8) 测量结束后, 用蒸馏水或去离子水冲洗电极, 并套上装有参比电解液的保湿帽。

## 2. 电极的选择和处理

为了更好地测量pH，第一步需要选择正确的电极。其中最重要的样品考虑标准包括：化学成分，均一性，温度，pH范围，容器尺寸（长度和宽度的限制）。特别重要的是在选择非水溶液，低离子强度，富含蛋白质和粘稠的样品，使用常比在室温下测量中性溶液更多的时间。下面将以不同电极的特征为起点，介绍不同样品类型的重要意义。同样以复合电极为例。

### 2.1. 不同类型的液络部

#### a) 陶瓷液络部

参比电极部分与样品连接的形式有好多种。这些形式是多年以来改进而成，因为测量不同的样品，对电极的要求也不同。标准型的液络部是，也是最简单的，即陶瓷液络部。它由一根多孔陶瓷芯穿过电极玻璃杆制成。这个多孔陶瓷芯材料可以确保电解液缓慢渗出，并防止快速流干。这种类型的液络部非常适合用于测量水性溶液；梅特勒-托利多的InLab Routine Pro就是这一类型电极的代表。这类液络部的原理示意图请见图14。

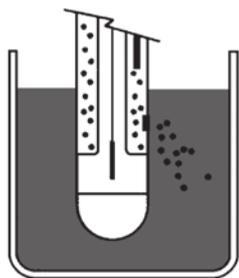


图 14. 陶瓷液络部电极

尽管此类电极以其对水溶液的简便应用，而得到广泛的应用，但它有个重要的缺陷。因为多孔的陶瓷芯结构非常容易被样品堵塞，特别是当测量粘稠样品或悬浮样品。有时还需注意那些富含蛋白质的水溶液，这是因为蛋白质接触电解液（KCl）后，会在多孔的液络部中形成沉淀。这个反应会导致多孔结构中充满蛋白质碎片，并堵塞液络部，导致电极失效。一旦电解液不能正常流出，参比电位不再稳定，测量就不能进行。同样，内参比电解液和样品发生反应，也会导致测量失败。发生的反应会产生沉淀，比如饱和AgCl/KCl电解液应用于含硫样品， $\text{Ag}^+$ 和 $\text{S}^{2-}$ 产生的 $\text{Ag}_2\text{S}$ 会堵塞陶瓷液络部。

#### b) 可移式液络部

陶瓷液络部有其局限性，不适合苛刻的样品，所以为了更好地测量这些样品，各类的液络部孕育而生。针对测量粘稠或悬浮样品所遇到的问题，使用大孔的液络部将是最佳方案，大孔液络部不易堵塞并易于清洗。可移式液络部就是其中代表。可移式液络部由一支头部是磨口玻璃的电极杆和套在其上可移动的磨口玻璃或塑料套筒组成。电解液通过磨口玻璃或塑料套筒下的小孔流出电极。通过上下移动套筒可调节参比电解液的流速。磨口玻璃液络部示意图请见图15。梅特勒-托利多此类电极的代表是InLab Science。

此液络部的优点是，参比液流出速度快，可以更好的测量低离子浓度样品。并且只需松开

套筒，即可完全清洗液络部，用去离子水或纸巾去除污染物（不可擦拭敏感膜）。而且电解液更快的流速某种程度上自动清洁了液络部。

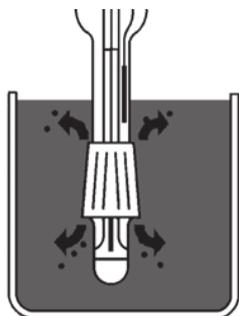


图15. 可移式液络部电极示意图

离子流出速度快特别适用于只有几个毫摩尔或更低离子浓度的样品。这些样品被称为离子缺陷型或离子贫乏型，只有非常低的电导率，这会造成液络部电阻的增加，导致参比电位极不稳定。这个问题可以通过使用圆型的磨口玻璃液络部解决，它能在参比液和样品溶液间形成最佳的连接。离子贫乏型样品也同样很难测量，这个问题将在下一章讨论。

使用这种电极，即使测量粘稠的油类、悬浮并乳状的奶制品，也能轻松地清洗并防止液络部堵塞。无需频繁的清洗，电极也能长时间保持优秀的性能。大孔液络部对于测量低离子浓度的油性样品也能轻松应付。

### c) 开放式液络部

第三种液络部类型是开放式液络部。此种电极对外部完全开放，参比电解液与样品充分接触。参比电解液采用特殊的固体聚合物制成。图16 是开放式液络部的结构示意图。

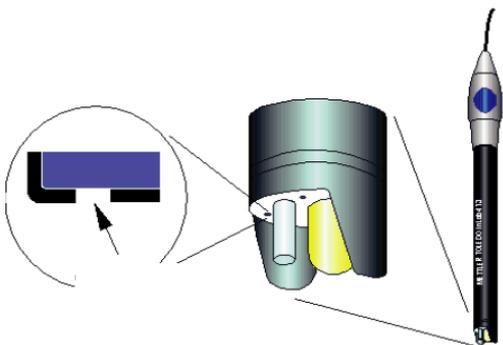


图16. 开放式液络部电极结构图

此类电极的最大优点是液络部完全开放，几乎不堵塞，能轻松应付非常脏的样品。最大的缺点是使用固体聚合物电解液电极流速缓慢，响应时间长。这就意味着测量的样品需要足够高的离子浓度。然而此类电极适用于大多数的样品，并且非常牢固。

## 2.2. 参比系统和电解液

所有的参比系统都由参比导线类型发展而成，其中有几点非常重要。共有Ag/AgCl、碘、甘汞和其他改制的参比系统。考虑的环保的因素，甘汞参比电极已不再广泛使用。这里只讨论最为重要的参比系统，Ag/AgCl参比系统。参比电极的电位由参比电解液和参比导线所决定（Ag/AgCl）。通常此参比系统的结构是涂上一层AgCl的Ag丝。这种系统结构需要很高的（饱和）AgCl浓度，以确保参比导线上的AgCl不会分解，失效。此类参比导线最新的改进

是采用**ARGENTHAL™**参比导线。**ARGENTHAL™**参比导线由一个充满**AgCl**颗粒的小盒组成，可以补充引线发生化学反应所需的**Ag**离子。小盒中的装有足够的**AgCl**可以延长电极使用寿命。

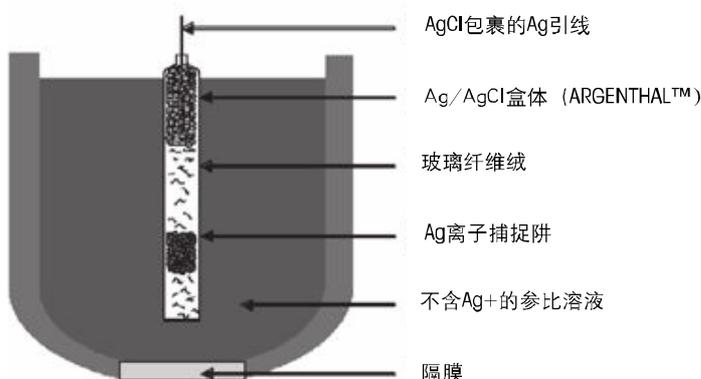


图 17. ARGENTHAL™ 参比系统示意图

电极使用哪种参比液，依赖所用的参比系统和所测量的样品。不管参比系统使用的是常规的银系统还是**ARGENTHAL™**，样品可分为两种类型，水性溶液和非水性溶液。无论水性溶液或非水性溶液参比电解液都需要含有足够的离子浓度，保证参比系统正常工作。理论上，使用可溶性，不会与缓冲液或样品中的离子产生沉淀的中性盐作为参比电解液。**KCl**满足以上的要求适用于水溶液，而对非水溶液**LiCl**是最佳的解决方案。常规的**Ag/AgCl**参比系统需要含有饱和**AgCl**的电解液，以防止引线上的**AgCl**分解，所以使用含饱和**AgCl**的**3 mol/L KCl**溶液。这种电解液缺点是分解的银离子会与样品发生反应，产生不溶性沉淀，堵塞液络部。

**ARGENTHAL™**参比系统拥有一个装满**AgCl**颗粒的小盒，保证**AgCl**的浓度稳定，延长电极的使用寿命。通常**ARGENTHAL™**参比系统与银离子捕捉阱合用。银离子捕捉阱可以防止**Ag+**进入电解液，这个特点促成了**ARGENTHAL™**参比系统的一大优势，就是可以不用**3 mol/L KCl**饱和**AgCl**溶液，而使用**3 mol/L KCl**作为参比电解液。联合使用的**Ag+**捕捉阱，可以保证参比液中没有**Ag+**，不会与样品产生沉淀。

电解液与样品接触区域若有分离的相会导致不稳定信号，所以去离子水作为电解质溶剂应用于水性样品，而乙醇或乙酸则用于非水性样品。

以下是参比系统/电解液简要概括表：

水性样品电解液		非水性样品电解液
<b>ARGENTHAL™</b>	常规	<b>ARGENTHAL™</b>
<b>3 mol/L KCl + H<sub>2</sub>O</b>	<b>3 mol/L KCl + AgCl + H<sub>2</sub>O</b>	<b>LiCl + 乙醇/ LiCl + 乙酸</b>

图18. 参比电解液概括表

除了以上介绍的液体电解液外，还有凝胶和固体聚合物电解液，使用这类电解液的电极不能再重新填充。电极响应时间完全依赖于所使用的电解液。液体电解液电极拥有快速的响应时间，测量最为准确。凝胶和固体聚合物电解液电极需要较长的响应时间，但无需繁琐的维护工作。

### 2.3. 玻璃膜和膜形状

根据电极不同的应用，电极膜有很多不同的形状和特性。选择的标准包括样品的浓度、体积、温度、所需测量范围和样品中离子的浓度。

最明显的不同是膜的形状，图19列出了常见的膜形状和其特性与应用。

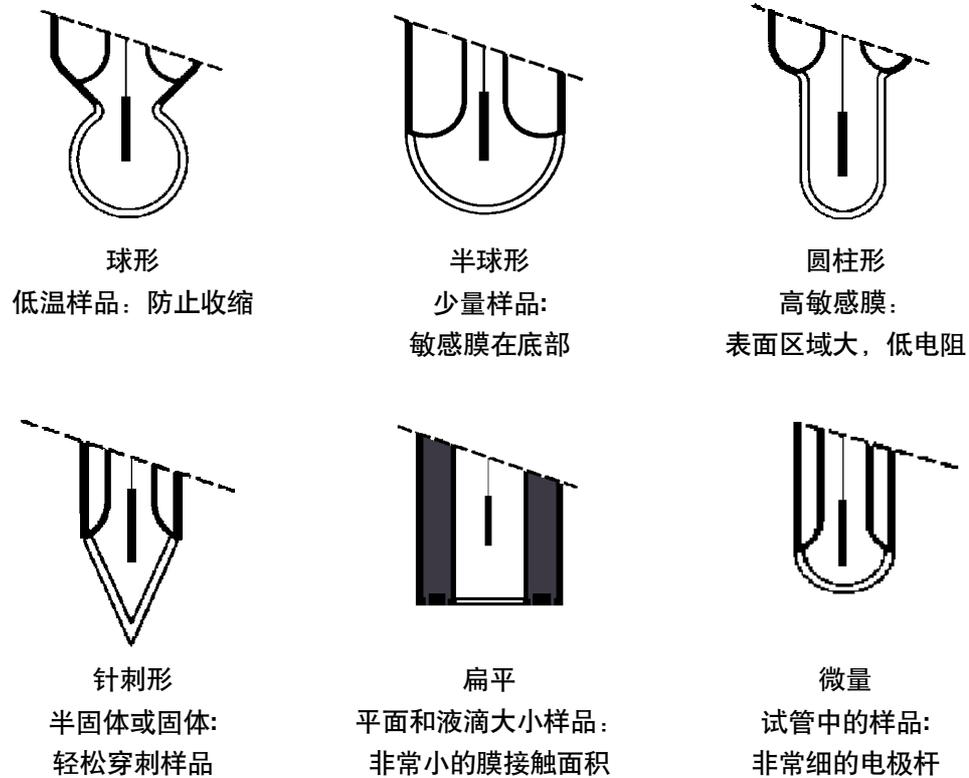


图19.不同形状的pH膜

玻璃膜对电极的测量特性非常重要。以下表格列出了梅特勒-托利多不同类型的玻璃膜。

玻璃膜类型	特点/样品
HA - 强碱玻璃	高温和强碱:低碱误差
LoT - 低温玻璃	低温和低离子浓度: 低电阻玻璃
A41	高温: 抗化学腐蚀
U - 通用玻璃	标准使用
HF -抗氢氟酸玻璃	含氢氟酸的样品(高至 1g/L)
Na - Na 敏感玻璃	使用在检测Na电极

HF电极玻璃膜测量HF比标准电极更牢固。氢氟酸超过一定的浓度 (>1g/L) 和低于pH5会腐蚀标准电极玻璃膜，阻止形成凝胶层。这会导致不稳定的测量值和大大减短电极寿命。对于高氢氟酸浓度测量，铈电极如Sb850-SC<sup>1</sup>，拥有特殊的参比电极 (DX202-SC<sup>2</sup> 则是最佳选择)。

### 2.4. 特殊应用的pH电极

我们明白了不同类型的液络部、电解液、玻璃膜之间的区别。接下来将要介绍这些区别在各种溶液系统中的应用。

### 普通样品

一支基础型的电极，已能轻松应付化学实验室中水性溶液常规测量。基础型电极的优点在于它使用简便并且坚固耐用。一般来说，这些电极由玻璃制成，带有陶瓷芯液络部。这些电极还可以填充，这意味着可以填充电解液，清洁电极、延长电极寿命。测量此类普通的实验室样品，最佳选择为**InLab Routine**

1 **Sb850-SC** 铈半电池电极，**59904435**

2 **DX202-SC** 塑料参比电极，**51109295**

**InLab Routine Pro** 拥有内置温度探头，可以自动测量温度，并进行补偿。

### 脏的样品

由于样品中的污垢会妨碍正常测量，所以测量脏的样品需要一些技巧。例如测量酸性土壤，食品质量控制中的一些粘稠和胶状物。如果使用陶瓷液络部的电极，液络部被堵塞的风险将大大增加。因此就需要选择带有开放式液络部的**InLab Expert**，它拥有固态的聚合物参比电解液，电极杆有一个小孔，可以直接接触电解液和样品。如需要内置的温度探头可选择**InLab-Expert Pro**。

### 乳状液

测量乳状液需要特别地注意，例如油漆，油水分离物，牛奶和其他乳制品等，这些样品会堵塞pH计的液络部。导致堵塞的是细小的悬浮颗粒，因此使用开放式的液络部就不太适合了。固体聚合物与液体电解质相比响应时间长，测量乳状液最好使用套筒液络部的电极。套筒液络部与样品接触区域较大，不会轻易的被堵塞。如果液络部被堵塞了，只需简单的移动套筒，即可清洁电极。

此类电极的典型代表是**InLab Science**，或是内置温度探头的**InLab Science Pro**。由于液络部与样品接触区域比较大，也同样适合于信号不稳定的样品。

### 半固体或固体样品

标准pH电极一般经受不住插入固体样品内的压力，所以需要可刺入样品内的特殊电极。为了可以顺利插入样品，膜的形状至关重要，并且需要与样品接触很大的区域。

**InLab Solids**或**InLab Solids Pro**是此类应用的最佳选择。针刺形状的探头可穿刺样品，膜的形状可确保测量的精确性。**InLab Solids**拥有开放式的液络部，防止液络部被(半)固体堵塞。此类电极普遍应用在奶酪和肉类的生产过程检测和质量控制。

### 平面和少量样品

有时需要测量体积很小的样品，有可能连电极头部都不能浸没。测量此类样品需要使用平面pH电极。平面电极仅需有一个平面即可测量pH。

平面电极可以应用在体检时测量皮肤pH或档案级别用纸制造的质量控制。还可以测量少量样品的pH值，如测量血液的pH值。平面电极膜直接放在样品液滴上进行测量。其他的应用包括测量非常昂贵的生物化学制品，只需提供少量样品即可测量。

梅特勒-托利多的**InLab Surface**电极可以完全满足这些要求。

### 少量样品和特殊器皿中的样品

测量少量样品的电极需要可以测量微量体积或插入特殊器皿中，例如试管、微量离心管或狭窄的NMR试管。这些器皿体积小，需要可以接触样品的细小pH电极。此类电极的代表是InLab Micro (Pro)。

### InLab Power (Pro)

最新款广泛使用的电极为InLab Power (Pro)。此类电极内部电解液充满压力，这可以避免任何特性的样品进入电极。电解液可以持续，充足地流出，这意味着测量既快速又稳定。此类电极适用于粘稠的食品如果酱或化妆品如染发剂。

## 2.5. 电极维护

电极日常维护可以延长电极的使用寿命。液体电解质的电极当电解质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，可以去除气泡。

## 2.6. 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

测量期间或电极短时不用，电极需要储存在盛满电解液（如：3mol/L KCl）或缓冲液pH4或pH7的容器中。确认容器中电解质液面低于电极中填充液的液面。

### 长期储存

电极长期储存，需套上装有与电极内同样的电解液，pH4缓冲液或0.1mol/L HCl的保湿帽。确认填充口封闭，减少电解质蒸发，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。

## 2.7. 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。纸张粗燥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>3</sup>清洗液络部。可通过浸泡在浓缩的氨水溶液中除去。

3 硫脲溶液可从METTLER TOLEDO订购，订货号(51340070)

### 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) 溶液中数小时<sup>4</sup>。

### 其他的液络部堵塞

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。

## 2.8. 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，电极浸泡在氯化铵中以恢复之前的性能。再生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，否则敏感膜将彻底被腐蚀完，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。

## 2.9. 附加信息

更多的信息和最新的产品，请参考METTLER TOLEDO网站：

电极选择和规格指南：

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

[www.mt.com/electrode-guide](http://www.mt.com/electrode-guide)

pH仪表：

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

---

4 胃蛋白酶溶液可从METTLER TOLEDO订购，订货号为51340068

5 再生液可从METTLER TOLEDO订购，订货号为51340073

### 3. pH测量问题解答

pH测量所产生的问题主要来源有仪表、电缆、电极、缓冲液、温度和样品（方法）。问题的症状应该仔细记录，这样可以便于确定问题的起因。下面的表格列出了常见的症状和原因：

读数过高 / 过低或超出范围 读数为“---”	检查仪表、电缆、电极、校准步骤和样品温度
读数不变化	检查仪表、电缆和电极
响应时间长	检查电极和样品 / 方法
校准后零电位偏差	检查电极，缓冲液和校准步骤
校准后斜率低	检查电极，缓冲液和校准步骤
校准错误	检查仪表、电缆、电极校准步骤
测量读数漂移	检查电极和样品 / 方法

#### 3.1. 检查仪表和电缆

与pH仪表或电缆有关的问题症状为超出读数范围，读数不变或没有读数。

为了确认是否为仪表或电缆故障，可按以下步骤操作：

步骤一：检查仪表是否能开机，如果不能更换电池或检查电源。

步骤二：切换仪表至mV模式。接上短路接头检查电位：读数应该为0 mV（±仪表的精度），如果不是，检查仪表是否已接地。

步骤三：使用pH模拟器检查pH为4.01，7.00和10.00时，mV的读数。可获得读数大约分别为180mV，0mV，-180mV。如果数值不正确，则需要恢复出厂设置或维修。

步骤四：检查所有的接口。如果电极配有拆卸的电缆，更换电缆在进行测试。如果使用的是固定电缆的电极，可弯曲电缆同时观察信号是否有变化。

通过以上的检测，如果确认是仪表或电缆的故障，请马上联系当地的供应商，请求帮助。

#### 3.2. 检查样品温度和方法

应用方面问题主要症状表现为读数漂移、响应缓慢、不正常的电极损耗。按以下步骤测试电极，判别问题是否来自于样品：

步骤一：在恒温常温下测量新鲜的pH4.01或7.00缓冲液的mV信号，和电极的响应时间。然后把电极浸入另一种缓冲液中等待30秒。记录电极电位并再观察30秒，电位变化不超过±2 mV，并不应该朝单方向漂移。

步骤二：检查测量过程中样品温度是否变化，因为样品的pH依赖于温度（参见4.6章节），数值会不断地漂移直到样品的温度稳定。

步骤三：确认使用最适合样品的电极（参见2.4章或参考我们的电极选型指南[www.electrodes.net](http://www.electrodes.net)）。以下是典型的应用问题例子，可以通过使用适当的电极解决：

- 离子缺乏型溶液如蒸馏水，电极响应缓慢，读数漂移。测量此类型溶液需要3~4分钟读数才能稳定。

使用电解质流出速度较快的电极，比如InLab Science。

#### 3.3. 检查缓冲液和校准步骤

缓冲液的问题主要症状为测量值不精确（偏高或偏低），或不能进行2点校准。根据以下5步测试，可以确定是否为缓冲液问题：

步骤一：使用新鲜缓冲液。打开新的缓冲液，减少缓冲液污染的可能性。

步骤二：检查缓冲液是否在有效期内。

步骤三：检查使用的为正确缓冲液组。

**METTLER TOLEDO** pH计内置数种缓冲液组，供使用者选择（见5.1章节）。

步骤四：确认校准过程中使用的缓冲液顺序正确。**METTLER TOLEDO** 所有的仪表具有自动识别缓冲液功能，允许使用任意的顺序校准，但其他的仪表需要按仪表内置的顺序校准。

步骤五：确认样品的pH值在校准标准液的pH范围之内。每一个pH缓冲液有一定的误差许可值（ $\pm 0.02\text{pH}$ ），所以测量值超出校准的范围会导致测量的误差超出许可值。下面的图示解释了这个现象。

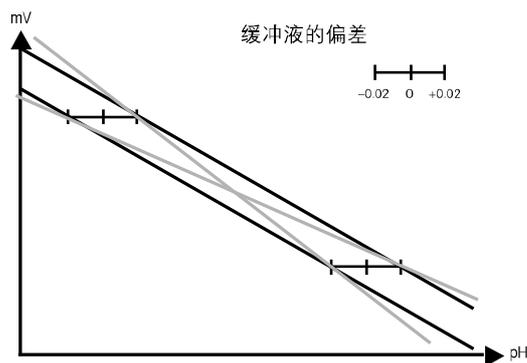


图20.测量时会落在或超出校准范围。从图表中可以看出超出校准范围越大，测量的电位值误差越大（灰色线）。在校准范围中，测量的误差与缓冲液的误差 $0.02\text{pH}$ 一致（黑色线）。

#### 缓冲液使用技巧

- 保持缓冲液容器的密封性，立即使用倒出的缓冲液并废弃；
- 确保缓冲液瓶中无污染物；
- 标准缓冲液储存在室温中；
- 避免阳光直射；
- 切勿使用过期的或有可能已污染的标准缓冲液。

### 3.4.检查电极

有许多故障都和电极有关：测量不精确或响应缓慢、读数不稳定、读数超范围、信号不改变、无法进行多点校准。

步骤一：检查电位mV信号。使用新鲜的缓冲液进行测试。

- 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 (ARGENTHAL™)** 参比系统电极的读数应该为 $0\text{mV} \pm 30\text{mV}$ 。
- 电极浸入pH4.01或pH10.00缓冲液中，仪表的读数应比零电位数大 $150\text{mV}$ 或小 $150\text{mV}$ 。

步骤二：检查电解液。

- 检查电极中有足够的参比电解液（不适用于凝胶电极）。电解液的液面必须高于内部引线和样品或储存液液面。
- 确保电解液填充孔（边上的小孔）测量时打开。保证样品与参比系统接触。
- 肉眼观察电极内部。如果发现有沉淀物，需更换电解液。电极的内部与外部的结晶，可用蒸馏水冲洗，除去。
- 检查电极中是否填充了正确的参比电解液，并定期更换电解液：排尽参比内腔，用去离子水清洗，最后填充新鲜的参比溶液。

**步骤三：检查液络部**

- 检查液络部是否变色或堵塞的迹象。如果电极是有可更换的陶瓷液络部，并且液络部被堵塞了，可按说明书进行替换。
- 如果是固定的套管液络部被堵塞，可浸泡在热的参比电解液(**50 °C –60 °C**)中数分钟或直到参比电解液能顺畅地流出。
- 如果是可移动式液络部，仔细地松开套管（填充口封闭），清洁套管液络部后拧紧液络部。
- 确保液络部处无气泡。
- 把电极浸泡在**pH4** 的缓冲液中过夜。
- 有时堵塞的液络部需要特殊的处理。这种情况下需要了解堵塞物的来源，以便于选择清除液络部堵塞物的最佳方案：
  - **AgCl**堵塞：使用高浓度氨水溶液
  - **Ag<sub>2</sub>S**堵塞：使用含**8%**硫脲的**0.1 mol/L HCl**溶液
  - 蛋白质堵塞：含**5%**胃蛋白酶的**0.1 mol/L HCl**溶液
  - 如果是其他的污染物，把电极的液络部浸泡在**0.1 mol/L HCl**的超声波中。

操作以上的清洗步骤后，必须重新进行校准。

**步骤四：检查pH敏感膜**

- 检查敏感膜是否损坏、污染或脱水。用乙醇，丙酮或肥皂水除去膜上的油脂。然后浸泡在酸性溶液(如**0.1 mol/L HCl**)中重新水化。
- 如果测量的样品中含有蛋白质，电极浸泡在含**5%**胃蛋白酶的**0.1 mol/L HCl**溶液<sup>5</sup>中，可除去堆积在电极上的蛋白质。
- 如果以上的步骤都失败了，尝试在**NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>**再生液液<sup>6</sup>中活化敏感膜**1-2**分钟。这个方法只能作为最后补救措施，因为再生液会缓慢地腐蚀敏感膜。

大多数pH测量方面的问题来自于电极或样品。为了消除这些因素，应该在室温下，使用新鲜的缓冲液进行所有测试。

如果发现电极有故障，样品作为初始的原因应该被考虑进去。因为样品会损害电极，可能需要其他类型的电极，可以增长电极使用寿命（见章节2）。然而，每一个电极依据其应用方法，都有一个使用期限。样品的温度和处理电极方式的不同，会对电极的寿命产生数小时甚至几年的差异。

更多的pH问题解决可参见[www.electrodes.net](http://www.electrodes.net)

---

**5** 可以通过METTLER TOLEDO订购，订货号**51340068**

**6** 可以通过METTLER TOLEDO订购，订货号**51340073**

## 4. pH综合原理

在之前的章节中，已经讨论了pH测量的实际应用方面。此章节将主要介绍pH测量的理论知识，使读者基本理解pH测量的原理。首先，pH的基本原理是其的发展，我们先了解电极的原理，最后再讨论几个特殊的主题。

### 4.1. pH值的定义

根据Sørensen的定义，pH为 $H_3O^+$ 离子浓度的负对数：

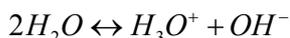
$$pH = -\log [H_3O^+]$$

从以上的公式可以看出，如果 $H_3O^+$ 离子浓度每改变十倍，pH值就会改变一个单位。这很好阐明了测量出样品pH很小变化的重要性。

通常，pH理论描述为 $H^+$ 的浓度，但正确的应描述为水合氢离子 $H_3O^+$ （或根据IUPAC称为oxonium）



不但酸和碱能解离为水合氢离子或氢氧根离子，而且纯水也能解离为水合氢离子或氢氧根离子



此过程的解离常数称为Kw，也称为水的自由离或自分解：

$$K_w = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]} = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \text{ mol/L (25}^\circ\text{C)}$$

从Kw方程可以知道当 $H_3O^+$ 和 $OH^-$ 总数相同的时候，溶液呈中性。即 $[H_3O^+]$ 和 $[OH^-]$ 都为 $10^{-7} \text{ mol/L}$ 时，pH为pH 7。当 $H_3O^+$ 浓度更高时，pH值呈酸性范围，如 $H_3O^+$ 浓度为 $10^{-3} \text{ mol/L}$ 时（ $[OH^-] = 10^{-11} \text{ mol/L}$ ）pH值为3。

为了能测量样品的pH值，我们需知道pH电极如何对酸性溶液起作用。我们将在下一章节介绍。

### 4.2. 浓度和活度的关联

我们已经讨论了pH值的数值决定于溶液中酸碱的浓度。事实上pH测量的为溶液中水合氢离子的活度。浓度仅仅在一些化学反应中，作为溶液活度的简称。

在许多情况下浓度非常的接近活度。

氢离子的活度( $a_{H^+}$ )由氢离子的浓度和活度系数决定( $\gamma_{H^+}$ )。此时的浓度单位为质量摩尔浓度( $b = \text{mol/kg}$  溶剂)，而不是体积摩尔浓度( $c = \text{mol/L}$  溶液)，因为质量摩尔浓度是一个更明确的定义。

$$a_{H^+} = \gamma_{H^+} \times b_{H^+}$$

在稀溶液中， $a_{H^+} \approx b_{H^+}$ 。活度系数不是一个通用的系数，受到多种因素的影响，比如温度(T)，总离子强度(I)，导电常数，离子电荷(Z)，离子的大小(埃)和介质的密度(d)。

有两点可以显著的影响离子活度和离子浓度的区别。所谓的盐度效应和介质效应。

溶液中盐的影响称为盐度效应，用  $\gamma_{H^+}^x$  表示。

公式为：

$$\log \gamma_{H^+}^x = \frac{-0.5 \cdot I/2}{1 + 3 \cdot I/2}$$

公式中的I指总离子强度  $\frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$

如果假设pH测量时，阴离子和氢离子都是单价的， $z_i$ 等于1，则总离子强度

由质量摩尔浓度决定。盐度效应对离子活度系数的影响，已列在下表中。

质量摩尔浓度	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
活度系数	0.967294	0.935044	0.915247	0.857205	0.829586

图21 盐度效应与活度的关系。

当比较测量含盐与不含盐的0.01 mol/L HCl时，可得到以下的对照：

0.01 mol/L HCl溶液:	0.01 mol/L HCl 溶液含 0.09 mol/L KCl:
$pH = -\log(b_{H^+} \cdot \gamma_{H^+}^x)$	$pH = -\log(b_{H^+} \cdot \gamma_{H^+}^x)$
= $-\log(0.01 \times 0.915)$	= $-\log(0.01 \times 0.829)$
= $-\log(9.15 \times 10^{-3})$	= $-\log(0.829 \times 10^{-3})$
= <b>2.04</b>	= <b>2.08</b>

从以上的例子可以看出离子浓度高的溶液pH值增加了**0.04**（氢离子的活度降低了）。这可以解释为什么同样酸含量而离子浓度不同的溶液会有不同的pH值。

第二个影响活度与浓度关系的是介质效应。介质效应定义为：

$$\gamma_{H^+}^m$$

这个影响介质（溶剂）的效应会影响 $H^+$ 活度。此效应中的静电和化学相互作用起到很大的作用。例如，水中的氢离子活度比乙醇溶液中氢离子的活度**200**倍。

当同时考虑到盐度效应和介质效应，浓度与活度的关系为：

$$a_{H^+} = \gamma_{H^+}^x \cdot \gamma_{H^+}^m \cdot b_{H^+}$$

从这个例子中可以看出，了解测量样品的详细性质非常重要。只有在具体的测量环境下，才能得到良好的重复性。

### 4.3. 缓冲溶液

缓冲溶液是pH精确测量的重要构成。标准缓冲液能校准电极和检测电极的性能。就如它的名字，缓冲液最重要的特性是它的缓冲能力。这个特性保证了即使外部物质进入pH缓冲液，缓冲液也能维持恒定的pH值。

缓冲液的缓冲能力由弱酸部分解离的能力所决定，产生以下反应平衡：



在此平衡中，阴离子 $A^-$  因为能接受系统中的质子，作为碱性物质。而未解离的弱酸 $HA$ ，则可为系统提供质子。

平衡式中的缓冲液拥有足量的阴离子 ( $A^-$ )，可以接受大量的加入系统中的质子，同时也拥有足量的未解离的酸，可以补充系统中失去的质子。由于未解离的酸 $HA$ 可以视为 $H^+$ 的提供者，解离的 $A^-$ 作为 $H^+$ 的接受者，所以当 $HA$ 和 $A^-$ 浓度相同时，缓冲液拥有最大的缓冲能量。如果仔细谈究缓冲液的原理，就能发现什么特性的溶液才能作为缓冲液。这些特性包括缓冲能力，温度影响，和稀释缓冲液后 $pH$ 变化的大小。这些特性在许多缓冲液瓶上都有书面注明。

从以上公式可以得出解离的酸平衡常数：

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

也可写为

$$\frac{1}{[H^+]} = \frac{1}{K_a} \frac{[A^-]}{[HA]}$$

两边取对数

$$\log \left[ \frac{1}{[H^+]} \right] = \log \left[ \frac{1}{K_a} \right] + \log \left[ \frac{[A^-]}{[HA]} \right]$$

由于 $\log(1/[H^+]) = -\log[H^+] = pH$ ， $\log(1/K_a) = -\log K_a = pK_a$ ，可以得到

$$pH = pK_a + \log \left[ \frac{[A^-]}{[HA]} \right] \quad (\text{Henderson-Hasselbalch})$$

这个方程称为**HENDERSON-HASSELBALCH**方程。从最后的方程我们可以看出，如果缓冲液缓冲能力强，即 $[A^-] = [HA]$ ，则 $pH$ 值与解离常数的负对数一致，

$$pH = pK_a$$

这个方程非常的有用，可以用已知 $pK_a$ 的弱酸，制作缓冲溶液。

### 缓冲能力 (B)

缓冲能力的定义为在缓冲液中加入强酸或强碱后，缓冲液保持其原有 $pH$ 的能力。如前面所述，最佳的缓冲能力为 $pH = pK_a$ 时，但通常弱酸或弱碱的缓冲能力限于 $pH = pK_a \pm 1$ 。如何判别弱酸的缓冲能力，举个例子可以观察 $OH^-$ 滴定乙酸的曲线(图22)。乙酸的 $pK_a$ 为4.8，所以溶液的初始 $pH$ 值很低。当加入更多的 $OH^-$ 时， $pH$ 值增加。开始时，每滴氢氧化物溶液的加入，会引起很大的改变，但当未解离的酸和解离的酸浓度相同时，曲线变得平坦。由于 $[A^-] = [HA]$ ， $pH = pK_a$ ，我们期望曲线在 $pH$  4.8时变得平坦，这个 $pH$ 值就是所称的缓冲能力。

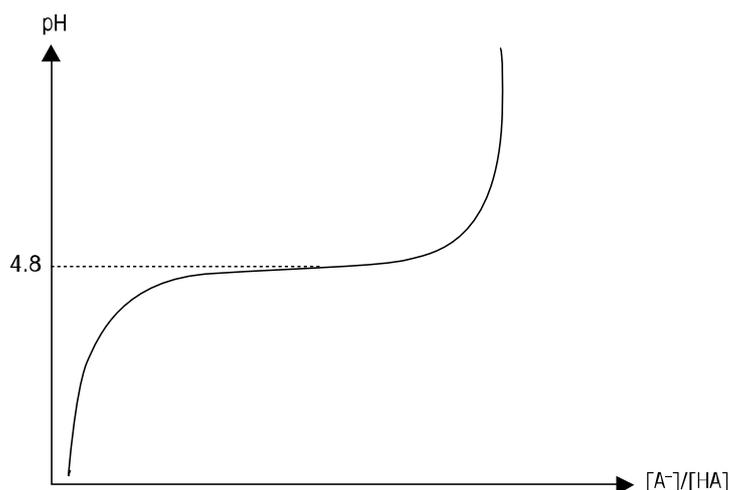


图 22. 乙酸的缓冲能力

当配置和使用缓冲溶液时，需要注意外部因素对酸碱平衡的影响，比如空气中的 $\text{CO}_2$ 。

#### 稀释值 ( $\Delta\text{pH}$ )

缓冲液的稀释值可以表明当缓冲液用等量的蒸馏水稀释后，所改变的pH值的多少。稀释后，正的稀释值表明pH值会增加，负的稀释值表明pH值会减少。

#### 温度影响( $\Delta\text{pH}/\Delta\text{T}$ )

pH值源自溶液中 $\text{H}^+$ 的活度。由于离子活度受温度的影响，温度会影响pH值。温度补偿系数表示了每改变 $1^\circ\text{C}$ ，相应pH改变的数值 ( $\Delta\text{pH}/\Delta\text{T}$ )

#### 4.4. pH测量中的原电池

1.3章节中指出，pH的测量其实是测量电位。通过参比电极的稳定电位测量pH电极的电位变化。测量的设备已在图7列出。

测量设备的使用原理是连接两根电极中的金属导线，与一种或多种电解液构成原电池。

在这个原电池中（pH和参比电极间），连接着带有高阻输入的仪表，测量电位差E

这个电池的电位差E，由能斯特方程决定：

$$E = E_0 + 2.3RT / nF \cdot \log a_{\text{H}^+}$$

之前图6已出现过。

为了可以在不同的电极和不同的参比系统中比较原电池电位，使用标准氢电极（SHE）或常规氢电极（NHE），作为常见的参比电极。SHE的电位在任何温度下都为0mV。SHE由镀有铂金的铂片构成，铂片浸入在充满了1bar氢气的 $a_{\text{H}^+} = 1.0$ 的溶液中。

能斯特方程中的 $E_0$ 指 $a_{\text{H}^+} = 1$ 时的标准电位。 $2.3RT/nF$  ( $E_N$ )是电极的斜率，表示了 $\text{H}^+$ 活度每改变十倍或改变了一个pH，测量电位的改变。 $E_N$ 值依赖于开氏温度T，并成为影响斜率的因素。不同温度时的斜率见下图23

温度	EN值(mV)
0 °C	EN = 54.2 mV
25 °C	EN = 59.2 mV
50 °C	EN = 64.1 mV

图 23. 温度对电极斜率的影响.

当仔细分析能斯特方程的电位E时，可以得出原电池电位由多种电位组成，见图24。

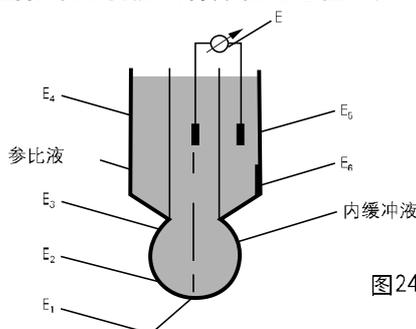


图24. 复合电极不同的电位组成。

### pH电极

电池电位产生于样品溶液与电极玻璃膜的接触处，此处的电位E1可通过与样品溶液pH的关系，计算得出。为了可以测量E1和指定与其相关的pH，所有其它的单独电位E2 - E6必须恒定，唯一可变的电信号由pH电极玻璃膜内的电解液与样品溶液电位不同所产生。电位E6是参比电极电解液与样品溶液产生的电位，应为恒定的电位，因为参比电极对样品的pH不敏感。

其它的E2, E3, E4和E5 为传输链条从样品通过pH电极传输至仪表，然后在从仪表通过参比电极传回样品溶液的连续步骤。所有这些单独的步骤参见图24。

E1通过外玻璃膜上的凝胶层传输至pH玻璃膜（如图8），同样通过pH电极内部的凝胶层和内缓冲液。玻璃膜外部与内部有不同的电位E2，见图24。物理上讲，电位的转移在测量溶液与外凝胶层发生，通过达到氢离子的平衡进行。如果两相的氢离子活度不同，就会产生氢离子转移。这会导致相间产生电荷，电荷能防止更多H<sup>+</sup>的转移。这个电位反映了样品溶液与凝胶层间不同活度的氢离子。凝胶层的氢离子数量由玻璃膜的硅酸盐骨架决定，可以认为含量恒定不依赖于测量的溶液。

玻璃膜外凝胶层的电位通过玻璃中的Li<sup>+</sup>离子传输至玻璃膜内部，玻璃膜外凝胶层的电位通过玻璃中的Li<sup>+</sup>离子传输至玻璃膜内部，这里随之产生另一相界的电位。（图24中的E3）。然后电位E3通过pH电极的内缓冲溶液传输至pH电极[E4]的导线，并从那里传输至仪表。

### 参比电极

当pH电极电位(E1- E4)信号到达仪表，就需要有一个仪表可用的参比信号，与测量信号比较测量。这是由电极的参比部分所完成的，参比电极的电位(E5 - E6)提供了稳定的，不受样品影响的电位。

仪表通过一根参比导线与参比电极连接，参比导线与参比液形成界面（电位E5）。

不同的参比导线中，银/氯化银导线是最重要的一个。与甘汞电极相比，银/氯化银电极有很多重要的优势，最主要的是环境的原因，促使甘汞电极已完全的退出了市场。

下一步是电位E6，是由参比电极内部的参比液和参比电极的外部的样品所形成。作为一个参比信号，这个电位的稳定性非常重要。自然，液络部作为特殊的接触部位，非常重要。离子通过液络部扩散至样品中。

液络部的关键特性是离子通过液络部扩散会产生扩散电位( $E_6/Ediff$ )。扩散电位不仅受到液络部的类型和其特性的影响,同时也受到扩散离子的影响。

由于 $Ediff$ 是测量中电位的一部分,严格的说,不同样品的pH值需与一个在任何溶液中都一致的扩散电位比较。实际上是不可能的,所以为了尽量减小测量错误。需要控制  $Ediff$  很小并且恒定。

离子的迁移速度由离子的电荷与大小决定。

离子的大小不是指净尺寸,而是包括水合层的尺寸。水溶液中所有的离子都被极化的水分子所包围。这意味着一个很小但高度水合的Li离子迁移速度比较大但微量水合的K离子的迁移速度慢。由于 $H^+$  和 $OH^-$ 离子的迁移依据完全不同的机理,它们比其它任何的离子移动速度都快。不同离子的迁移速度可见图25。

离子迁移率( $10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{s} \cdot \text{V}$ ), $25^\circ\text{C}$ 时			
$H^+$	36.25	$OH^-$	20.64
$Li^+$	4.01	$F^-$	5.74
$Na^+$	5.19	$Cl^-$	7.91
$K^+$	7.62	$NO_3^-$	7.41
$NH_4^+$	7.62	$CH_3COO^-$	4.24

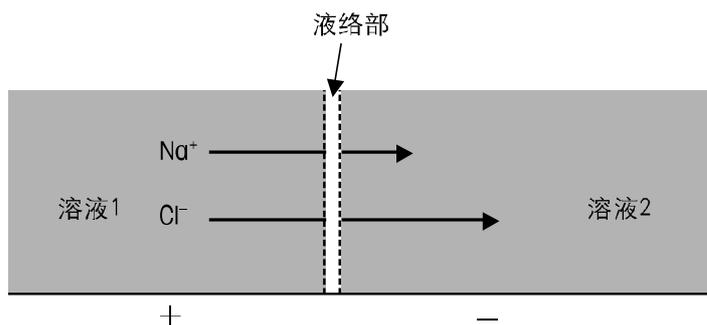


图25.离子通过液络部迁移、扩散。

以钠离子和氯离子为例,从表中可以看出钠离子和氯离子从溶液1扩散至溶液2的速度不同。由于 $Cl^-$ 的迁移速度快于 $Na^+$ ,就会发生电荷分离。

电荷分离会产生扩散电位,扩散电位能抵消初始的迁移。这样的交替会导致一个动态的平衡,需要很长的时间才能稳定。这意味着不同的离子扩散速度会造成电极响应时间缓慢。所以保持液络部的电解液的高渗透性非常重要,可以尽量减短响应时间。

当阴离子与阳离子的迁移速度差别很大时,电荷分离和扩散电位就会上升。这个现象在强酸和强碱溶液中特别明显,pH测量时经常遇到此类样品。另一个决定 $Ediff$ 的因素溶液是否非产的稀。典型的例子是测量离子缺乏型的样品如纯水。

由于液络部外的离子缺乏型样品增强了电荷的落差,扩散电位会加强。

为了尽量减少扩散电位,必须保证使用高浓度并等迁移(阴阳离子迁移速度一致)的参比液。这就是为什么通常使用KCl和KNO作为参比液,请见图25。

尽管有了这些预防措施,使用了理想的参比电极,但在测量极限pH时,扩散电位仍然不能忽视。

下面的例子证明了这个现象 (25 °C):

内电解液	样品溶液	扩散电位	$\Delta$ pH
KCl (饱和)	HCl (1 mol/L)	$E_{diff} = + 14.1 \text{ mV}$	0.238 pH 单位
KCl (饱和)	NaOH (1 mol/L)	$E_{diff} = - 8.6 \text{ mV}$	0.145 pH 单位

扩散电位的描述, 更好解释了测量一些样品的pH非常的困难。测量稀溶液或离子缺陷型溶液如非水溶液, 需要特别的注意。这种情况中的扩散电位会非常高, 会导致不稳定的参比信号。因为会抑制电解液的顺利渗出, 污染的液络部也会有这种现象。

#### 4.5. pH测量的校准/调节设置

仪表中有两种与连在仪表上的具体电极相关联, 并且在调节pH电极和仪表设置时会受到影响的设置, 分别称为电极的零点漂移(mV)和斜率 (mV/pH)。由于有两方面需要校准, 所以应执行最少两点校准。

校准零点和斜率可以补偿实际值与理论值的偏移。偏移是由非理想状况的电极产生的。大多数玻璃pH电极, pH7.00 的缓冲液相应于零电位, 并被用于零点校准。大多数情况下, 考虑到待测样品的pH范围, 可推荐pH4.01或pH9.21(或10.00)的缓冲液用于斜率校准。

下面的图中, 图解了这两方面的校准。左图为零点校准, 表示了与理论0mV (pH7.00时) 的偏移。右图为斜率的校准, 表示了与理论59.16 mV/pH (25 °C) 的偏移。

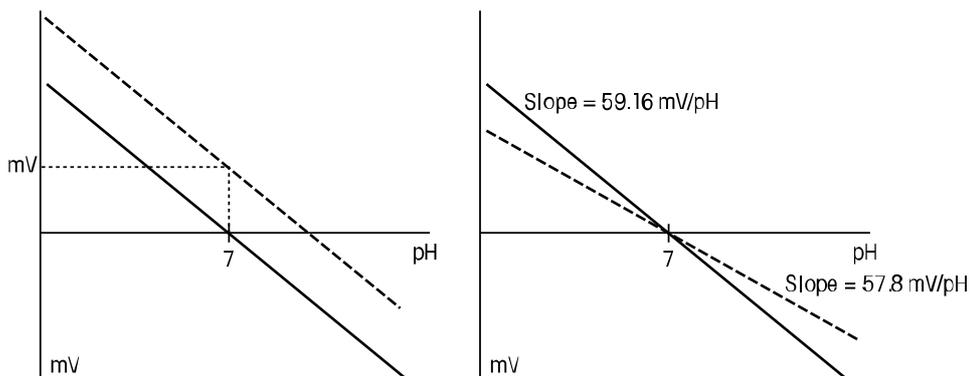


图26. 左: pH电极零点校准, 右: pH电极斜率校准。实线为理想的状况, 虚线为实际的状况。

#### 4.6. 温度对pH测量的影响

温度对电极和样品都会产生影响。本节将就此影响作详细的分析。

温度对电极的影响

温度对电极的影响有以下几个方面:

斜率

Nernst 方程给出了对于pH电极测量电位与样品pH值得关系, 可以看出这个斜率包含了开氏温度:

$$E = E_0 + 2.3 \frac{RT}{nF} \cdot \log a_{H^+}$$

当带入除了开氏温度 (T) 外的所有数字, 可以得到:

$$E = E_0 - 0.198 T \text{ pH}$$

从这个方程中，可以清楚地看出电极的斜率与温度呈线性关系。由于此线性关系可以预测，所以可以通过pH仪表和带有温度探头的电极进行补偿。

### 等温点

每一支电极都有其自身的等温点，等温点由电位E1至E6所决定。理想电极，不同温度的校准线都应在零点交叉（pH 7.00/0 mV），而且斜率应与绝对温度呈一定的比例。

由于pH电极的总电位由E1-E6的总合组成，其中每一个电位对温度有其各自的关系，所以等温点通常不会与电极的零点一致。

电极的等温点应尽量与零点接近，因为等温点越是接近pH7，温度补偿的误差就越小。

校准温度与样品温度差别越大，测量误差就越大，误差最大约有0.1pH。为了得到最精确的pH测量值，应保持校准与样品溶液温度相同。

测量误差请见图27.

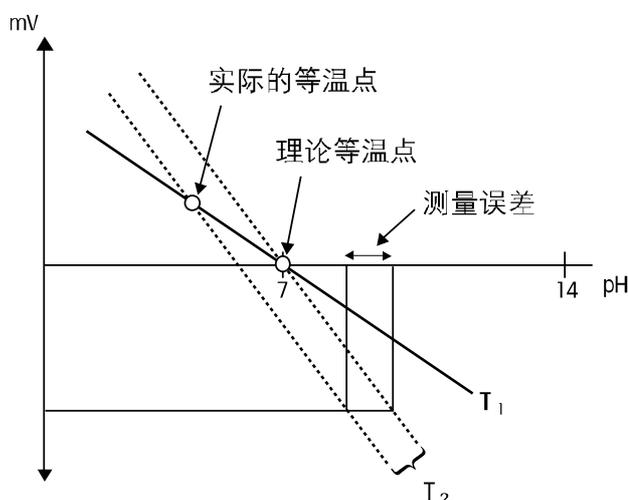


图27. 理论与实际的等温点

如果实际等温点与理论的不一致，若样品与样品间或样品与校准间的温度相差过大，会造成测量较大的测量误差。

此外，如果实际等电点远远偏离理论等温点，并测量校准在不同的温度下，误差会非常的严重。

### 更多的温度现象

如果测量过程中有温度变化，电极的响应时间会受到影响。

如果样品的温度快速变化，常规的pH电极会产生漂移，直到电极与样品温度达到平衡。为了使复合电极对样品温度响应迅速，必须保证pH电极和参比电极保持一致。所以pH和参比的引线需要对称的排列。

### 测量样品温度的影响

每一个样品溶液具有独特的温度特性和pH特征，这就是所谓的温度的补偿系数。它表示了当温度变化，pH值如何变化。

由于每个样品pH变化的程度不同，若需补偿这个系数，是不可能实现的。

必须指出一点，水的解离常数本身受温度影响。纯水中当温度从0升至100 °C，中性点会

向下改变**1.34pH**单位，这是由于温度影响了离子积。另一种描述是当温度上升时，水的**K<sub>w</sub>**会降低。同样的情况也会在弱酸和弱碱中看到，这也是因为解离常数受到温度的影响。

温度系数决定于以下两个参数：

- 活度系数( $\gamma$ )
- 酸常数

受温度影响的活度系数 $\gamma$ 会变得非常的大，当 $\gamma$ 远远偏离1时，也就是说溶液的浓度和活度有很大的偏离。这种情况特别在浓缩溶液和含高价电荷的离子的溶液中发生。

酸度常数**pK<sub>a</sub>**也由温度决定，但呈非线性关系，这意味着酸的解离特性受温度影响而改变。当温度改变，这种解离特性导致了**H<sup>+</sup>**浓度的变化，所以**pH**值也发生了改变。

通常，有机酸/碱系统比无机系统表现出更高的温度系数，并且碱性溶液比酸性溶液受到更大的温度影响。

参见以下的例子：

pH 值:	20 °C	30 °C
0.001 mol/L HCl	3.00	3.00
0.001 mol/L NaOH	11.17	10.83
磷酸盐缓冲液	7.43	7.40
Tris 缓冲液	7.84	7.56

这个例子清楚的显示了即使中性溶液的**pH**也会有很大的温度因子。因此若需比较在不同温度下测量的**pH**值，必须考虑温度因素。理想的来说，样品需在相同的温度下测量，才能进行对比。

通常，对化学溶液的**pH**进行温度补偿是不可能的。然而，可以对标准缓冲溶液制定温度补偿表。Mettler Toledo 的标准缓冲溶液温度补偿表见附录5.1。此表已预置于Mettler Toledo **pH**仪表中，并且当温度探头插入**pH**仪表时可自动的调用。这样可以确保在进行校准时，所使用的缓冲液**pH**值为实际温度下的正确**pH**值。

#### 4.7. 测量特殊溶液

当测量的样品不是水性溶液，测量非常困难。这个问题是由电子或化学方面所造成的，将在本节做简单讨论。

##### 碱误差

当**pH**敏感膜凝胶层中的**H<sup>+</sup>**部分或完全地被碱性离子取代，就会产生碱性效应。这就导致了所测量的**pH**比样品实际的**pH**低。在极限的条件下，玻璃膜会忽略**H<sup>+</sup>**活度，仅对钠离子响应。

尽管此效应称为碱误差，但实际上只有钠离子或锂离子才会产生一定的误差。当温度增加和**pH**>9时，此效应会更明显。当使用了特殊的**pH**玻璃膜后，碱误差会减小。图28 举例了电极的碱效应。

##### 酸误差

在强酸介质中，凝胶层会吸附酸性分子，导致凝胶层中的**H<sup>+</sup>**活度减少。因此会产生人为的高**pH**。酸误差的影响比碱误差小，并只在非常低的**pH**值时才会发生。

图28 举例了电极的酸误差

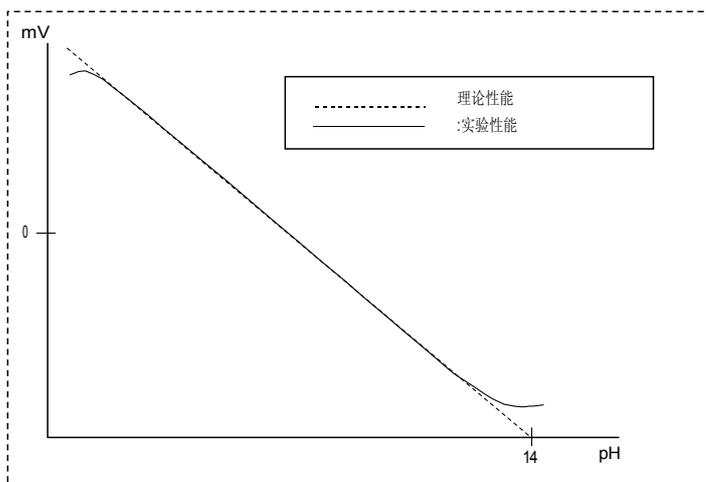


图 28. 电极酸碱误差图示

### 与参比液反应

样品与参比液发生的化学反应会产生很多问题。所产生的沉淀物会堵塞液络部小孔，并增加了电阻。

当使用 KCl 作为参比液，测量以下的离子会产生沉淀物和低溶解化合物：

$\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{ClO}_4^-$

$\text{AgCl}$  会与  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ，特别是  $\text{S}^{2-}$  和硫化物如胱氨酸和半胱氨酸

硫化银造成的污染物导致液络部变黑。如章节 2.1 描述，液络部的污染物会造成测量的问题，这是因为：

- 电极响应缓慢
- 扩散电位导致 pH 测量误差。

为了防止此类的反应，可使用不会与以上离子发生反应的电解液，或使用双液络部和配有不会与样品反应盐桥电解液的电极。

### 有机介质

测量有机介质或非水溶液(水含量小于 5%)的 pH 值，非常的困难。因为 pH 的定义不适用于此类样品。

当测量非水溶液的 pH 时，需注意基于水解离特征的常规 pH 范围 pH 0 至 pH 14 不适用于此类样品。此时的解离平衡，即为溶媒的离子乘积，而与水的离子乘积无关。这将导致溶媒的  $\text{H}^+$  浓度范围的截然不同，并且 pH 范围也完全不同。图 29 一些常见溶液的实际 pH 范围

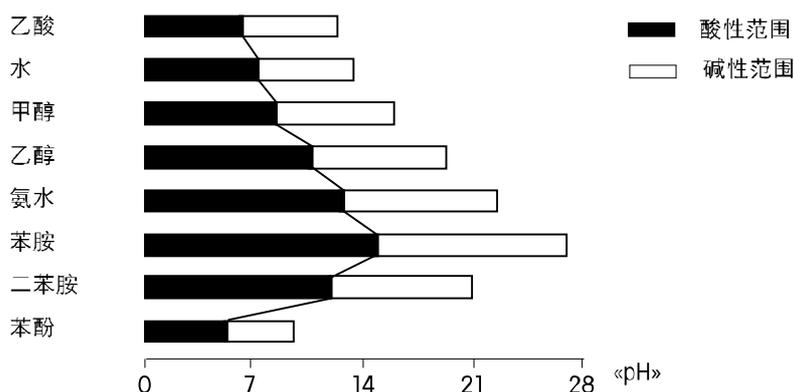


图29. 不同溶液的pH范围

测量非水溶液的pH，实际所测量的为相对pH而不是实际pH。以滴定油类样品为例，当反应完成时，应观察电位突越点而不是pH范围。

当测量非水样品，必须注意所测的pH并非绝对pH。此外，电极的敏感膜会失去水合凝胶层。为了确认测量是否能正常进行，试验间隔中应把电极浸泡在富含离子的水溶液中重新水化。

如果要在非水性溶剂中进行定量测量，那么可采用已知其成分与待测样品情况相对应的不同样品来绘制pH玻璃电极的校准曲线。这使之在测量期间无需间量化一个绝对值即可区分不同的样品成分。

请注意非水溶液通常为离子缺乏型，会导致测量的不稳定。

## 5. 附录

### 5.1. METTLER TOLEDO 缓冲液温度对应表

温度	METTLER TOLEDO 标准缓冲液								NIST/DIN 19266		
5.0	1.67	2.02	4.01	7.09	9.45	10.65	10.25	11.72	4.004	6.950	9.392
10.0	1.67	2.01	4.00	7.06	9.38	10.39	10.18	11.54	4.001	6.922	9.331
15.0	1.67	2.00	4.00	7.04	9.32	10.26	10.12	11.36	4.001	6.900	9.277
20.0	1.68	2.00	4.00	7.02	9.26	10.13	10.06	11.18	4.003	6.880	9.228
<b>25.0</b>	<b>1.68</b>	<b>2.00</b>	<b>4.01</b>	<b>7.00</b>	<b>9.21</b>	<b>10.00</b>	<b>10.01</b>	<b>11.00</b>	<b>4.008</b>	<b>6.865</b>	<b>9.183</b>
30.0	1.68	1.99	<b>4.01</b>	6.99	9.16	9.87	9.97	10.82	4.015	6.853	9.144
35.0	1.69	1.99	4.02	6.98	9.11	9.74	9.93	10.64	4.026	6.845	9.110
40.0	1.69	1.98	4.03	6.97	9.06	9.61	9.89	10.46	4.036	6.837	9.076
45.0	1.70	1.98	4.04	6.97	9.03	9.48	9.86	10.28	4.049	6.834	9.046
50.0	1.71	1.98	4.06	6.97	8.99	9.35	9.83	10.10	4.064	6.833	9.018