

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_{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_s) 的原电池电动势, V;

k 为与温度 (t , °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 pH 计 (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°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°C 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°C , 否则需调温至 25°C 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°C 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。三种或两种合适的标准缓冲液对仪器进行校正，使供试品溶液的 pH 值处于它们之间。

~~(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，误差应不大于 ±0.02pH 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。否则，需检查仪器或更换电极后，再行校正至符合要求。~~

(2) 先采用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 ± 30mV 或 ± 0.5pH 单位之内，再用 pH 值介于两种校正缓冲液之间且尽量与供试品接近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；或者，选择两种 pH 值约相差 3 个 pH 单位的标准缓冲溶液，先取与供试品溶液 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,再用第二种标准缓冲液核对仪器示值,与表列数值相差应不大于 ± 0.02pH 单位。若大于此差值,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。否则,需检查仪器或更换电极后,再行校正至符合要求。

~~(4) 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。~~

~~(5) 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。如果供试品溶液的 pH 值超出上述标准缓冲液的 pH 范围，选择 pH 接近供试品的三种或两种标准缓冲液进行校正。~~

(6) 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 ± 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。

(7) 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。~~

(8) 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。

在只需测量大致 pH 值的情况下，也可采用指示剂法或试纸法。

国家药典