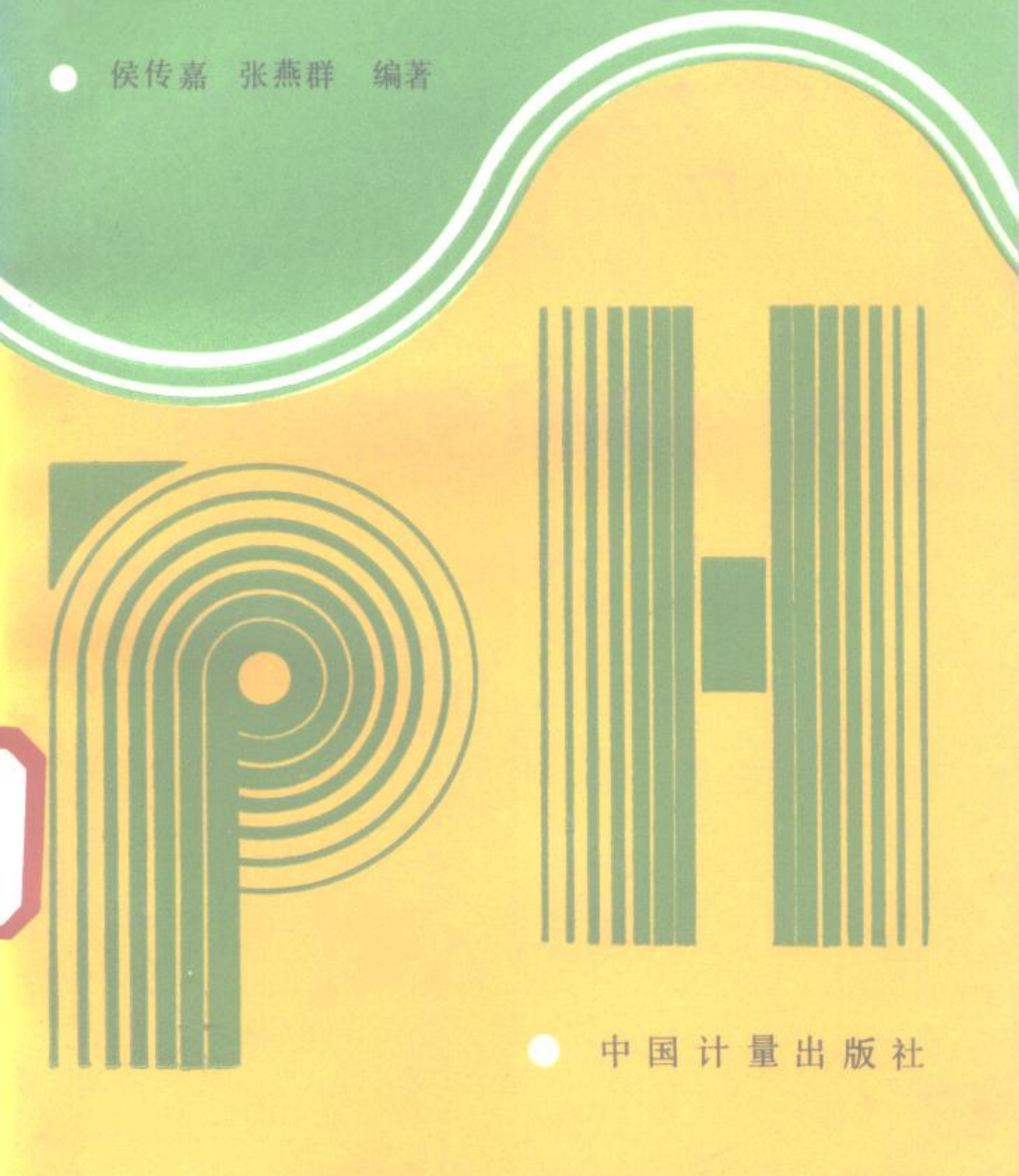


PH 测量

● 侯传嘉 张燕群 编著



● 中国计量出版社

TH 832.3
H49

369043

pH 测 量

侯传嘉 张燕群 编著



中国计量出版社

新登(京)字024号

内 容 提 要

本书介绍pH电测量的原理、测量实践、使用的仪器及其检定方法。还介绍 pH 测量及其标准化的发展、实用操作定义、液接界电势的影响等。

本书主要供物理化学、化学计量和其它领域内从事 pH 测量的人员使用。它是高等院校理工科教师、研究生、学生的一本实用性参考书。

D238/02



pH 测量
侯传嘉 陈群 编著
责任编辑 陈纪君

—

中国计量出版社出版

北京和平里西街甲2号

中国计量出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

—

开本 787 × 1092/32 印张 8.125 字数 181 千字

1993 年 2 月第 1 版 1993 年 2 月第 1 次印刷

印数 1—4 000

ISBN 7-5026-0571-1/TH·6

定价 5.80 元

前 言

早在60年代,中国计量科学研究院化学室(现国家标准物质研究中心(NRCCRM)的前身)已建立了我国的pH基准和标准,并发售了pH标准物质。长期以来中国计量出版社曾几度约稿撰写一本关于pH测量方面的书,但由于种种原因一直未问世。笔者为了撰写《pH测量》一书,收集和总结了一些资料,发现国内系统地论述该测量领域的书很少,而涉及有关pH测量的历史、标准沿革和理论方面的书还没有,因此,很愿意与同行们交流,以得到帮助和指教。

在第一章全面介绍本书内容之后,第二章的重点是pH电测量的基本原理,介绍了有关电化学中可逆电池方面的知识和常用pH测量电池的表达式。

在第三章pH标度的定义中介绍了除pH表达式外,历史上曾出现过的其他酸度标度,然后谈到pH标度演变到目前学术界广泛接受的实用操作定义之前的历史和pH标准的沿革。

第四章中阐述的液接界电势在pH测量中是一个非热力学参数,由于它的客观存在使得pH测量变得复杂起来,为此我们在估价测量结果准确度和真实性时必须首先估算出它对pH测量电池电动势的影响。这是pH测量误差的一个主要来源之一。

第五、六章主要介绍国内、外pH标准的建立情况和标准缓冲溶液方面的知识。本想以较多篇幅重写,但考虑到全

书的重心，决定简述为好。

第七章介绍了 pH 计的电极对部分。主要介绍 pH 玻璃电极，这是最常用的、性能最优良的 pH 电极。此外还介绍了氢电极、氢醌电极、铈电极、氢离子敏场效应管电极。而参比电极方面则介绍了甘汞电极、银/氯化银电极、铂汞齐电极、拉扎兰型固态参比电极。分别介绍了这些电极的结构、响应机理和性能。

第八章和第九章介绍 pH 计的电子单元部分及其检定方法，这是本书的重点。从事物理化学、化学计量和其他 pH 测量人员必须了解这方面的知识。这两章还对 pH 计的结构、原理、pH 计电路的基本要求、pH 计各调节器的功能进行了剖析，然后结合国产典型的 pH 计，将仪器按线路原理进行分类。在 pH 计检定方面除了针对 JJG119—84 酸度计检定规程的各检定项目指标进行分析以外，还着重对 pH 测量中的温度效应进行理论分析。理论和实践业已证明这是影响 pH 测量的主要误差来源之一。常见仪器上的温度补偿调节器只是 pH 玻璃电极的电极系数的温度效应。文中对其他方面的温度效应进行了全面讨论。

书尾列出了三个附录。附录 1，常用物理化学符号和附录 3 名词汇编，尽量采用最新的 IUPAC 物理化学符号、术语和单位委员会所推荐的符号和名词。为此有关电位差、电动势和电极电势记号的惯例也采用最新的，尤其是原电池的电动势表达式也一改以往的写法而采用目前推荐的表达式。附录 2 常用表格对读者查找常用的电化学数据相当实用和方便。

本书曾得到吴源陶和罗涤明同志的审阅，吴源陶同志还对本书理论部分章节提出了宝贵的意见，此外渠毓珊同志和陈艳春副编审对本书写作给予了极大的支持，在此一并致以衷心的感谢。

由于组稿、脱稿和出版时间相当紧促，而主要是限于作者水平，书中不免有疏漏和错误之处，热忱欢迎读者批评指正。

编著者

1992年8月

于团结湖小区

目 录

第一章 绪论	(1)
§ 1.1 pH测量的历史和发展	(1)
§ 1.2 pH测量标准化的进展	(2)
§ 1.3 pH计的检定	(3)
§ 1.4 pH玻璃电极和电势分析法的发展——离子 选择性电极	(4)
§ 1.5 pH测量的应用领域	(5)
第二章 pH电测量的基本原理	(7)
§ 2.1 可逆电池和电极电势	(8)
§ 2.1.1 可逆电池	(8)
§ 2.1.2 电池反应的能	(9)
§ 2.1.3 绝对电势	(10)
§ 2.1.4 氢标和电极电势	(11)
§ 2.2 化学位和活度	(13)
§ 2.2.1 电池反应的电动势和能斯特方程	(13)
§ 2.2.2 标准状态	(17)
§ 2.2.3 温度和压力的变化	(18)
§ 2.2.4 活度系数	(18)
§ 2.3 氢离子平衡	(20)
§ 2.4 关于电位差、电动势和电极电势记号的 惯例	(21)
§ 2.4.1 原电池的电位差	(21)
§ 2.4.2 电极电势 (一个电极反应的电势)	(22)
§ 2.4.3 常用pH测量电池的表达式	(23)

第三章 pH标度的定义	(25)
§ 3.1 pH标度的范围	(25)
§ 3.2 曾出现过的几种酸度的理论标度	(27)
§ 3.2.1 吉里波尔多的 pR 单位	(27)
§ 3.2.2 格斯特尔的“海昌”酸度单位	(27)
§ 3.2.3 卡塔尼的 rA 值	(28)
§ 3.3 氢离子浓度和 pH 的浓度标度 pC_H 、 p_mH	(28)
§ 3.4 pH 的索伦森标度, p_sH	(30)
§ 3.5 氢离子活度和 pH 的活度标度 p_aH	(33)
§ 3.6 pH 的热力学标度, p_tH	(35)
§ 3.7 pH 的热力学标度、 p_wH 和 $C_H\gamma_{\pm}^i$ $(-\log C_H\gamma_{\pm}^i)$	(35)
§ 3.8 缓冲溶液的标准 pH 单位的选择	(38)
§ 3.9 pH 测量的操作定义	(40)
§ 3.10 pH 测量的限制	(41)
§ 3.11 pH 标度基准点的目前进展	(43)
第四章 液接界电势	(45)
§ 4.1 离子的迁移数和离子淌度	(45)
§ 4.2 液体接界电势	(47)
§ 4.2.1 液接界电势产生的原因	(47)
§ 4.2.2 液接界电势的估算公式	(49)
§ 4.2.3 液接电势的几种接触界面形式	(53)
§ 4.3 液体接界电势作为影响 pH 测量因素的消除 方法和盐桥的使用	(55)
§ 4.4 溶液对液接界电势的影响	(56)
§ 4.4.1 pH 值的影响	(56)
§ 4.4.2 离子强度的影响	(57)
§ 4.4.3 悬浮胶粒的影响	(58)

§ 4.4.4 温度影响	(58)
§ 4.4.5 压力的影响	(58)
§ 4.4.6 盐效应	(58)
§ 4.4.7 避免被测溶液与盐桥成分起化学反应	(58)
第五章 我国和国际上建立的 pH 标度	(60)
§ 5.1 建立 pH 标度的方法	(60)
§ 5.2 我国的 pH 基准	(61)
§ 5.2.1 基准缓冲溶液 pH _s 值的测定	(62)
§ 5.2.2 基准缓冲溶液于 0~95℃ 范围内的 pH 值的 计算	(65)
§ 5.3 酸度标准	(65)
§ 5.4 世界其他国家的 pH 标度和 pH 测量标准化 工作简介	(66)
§ 5.4.1 美国	(66)
§ 5.4.2 前苏联	(67)
§ 5.4.3 英、法、日等国	(67)
§ 5.4.4 国际有关学术组织	(68)
§ 5.5 多基准 pH 标度和单一基准 pH 标度	(68)
§ 5.5.1 多基准 (NBS) pH 标度和 1970 年 IUPAC 的 推荐	(69)
§ 5.5.2 单一基准 (BSI) pH 标度和 1988 年 IUPAC 的 推荐	(71)
§ 5.5.3 多基准与单一基准 pH 标度的比较	(72)
第六章 标准缓冲溶液	(74)
§ 6.1 缓冲溶液	(74)
§ 6.2 标准缓冲溶液的性质	(77)
§ 6.2.1 缓冲容量, β	(77)
§ 6.2.2 稀释值, $\Delta \text{pH} \frac{1}{2}$	(78)
§ 6.2.3 温度系数, $\frac{d\text{pH}}{dt}$	(78)

§ 6.3	标准缓冲溶液的配制和保存	(79)
§ 6.4	其他组成的缓冲溶液	(86)
§ 6.5	血液pH测量用标准缓冲溶液	(87)
第七章	pH 计结构和原理—电极对部分	(92)
§ 7.1	pH 计的原理和基本结构	(92)
§ 7.1.1	电极对部分	(93)
§ 7.1.2	电动势测量部分	(93)
§ 7.2	pH 测量电池中电势差的来源	(94)
§ 7.3	氢电极	(95)
§ 7.4	氢醌电极	(96)
§ 7.5	铈电极	(97)
§ 7.6	pH玻璃电极	(99)
§ 7.6.1	pH 玻璃电极的结构	(99)
§ 7.6.2	pH 玻璃电极的敏感玻璃的成分	(101)
§ 7.6.3	pH 玻璃电极的性能	(103)
§ 7.6.4	pH 玻璃电极的响应机理	(108)
§ 7.6.5	玻璃膜电势及选择性系数	(110)
§ 7.6.6	pH玻璃膜的动力学过程和响应时间	(116)
§ 7.6.7	pH玻璃电极的维护和保养	(116)
§ 7.7	氢离子敏场效应管	(117)
§ 7.7.1	氢离子敏场效应管的基本结构和原理	(118)
§ 7.7.2	H^+ -ISFET的响应时间	(121)
§ 7.7.3	电极的重复性和长时间稳定性	(121)
§ 7.8	参比电极——甘汞电极	(121)
§ 7.8.1	参比电极的基本要求	(121)
§ 7.8.2	甘汞电极的结构和原理	(122)
§ 7.8.3	甘汞电极的温度系数及其他性能	(124)
§ 7.9	参比电极——银/氯化银电极	(125)
§ 7.9.1	银/氯化银电极的结构和原理	(125)

§ 7.9.2	银/氯化银电极的温度系数及其他性能	(127)
§ 7.10	铊汞齐参比电极	(128)
§ 7.11	拉扎兰 (Lazaran)或波曼·帕劳拜 (Perma- probe) 固态参比电极	(129)
§ 7.11.1	拉扎兰电极的结构和演变	(129)
§ 7.11.2	GD 型固态参比电极和SD实验室用固态参比 电极	(131)
第八章	pH计结构和原理——电子单元部分	(135)
§ 8.1	pH计的电路特点和功能调节器	(135)
§ 8.2	pH计的分类	(135)
§ 8.3	对 pH计电路的基本要求	(136)
§ 8.3.1	仪器的稳定性	(137)
§ 8.3.2	仪器的输入阻抗	(140)
§ 8.3.3	仪器的输入电流	(141)
§ 8.3.4	仪器的分辨率及准确度	(142)
§ 8.3.5	仪器的测量范围	(142)
§ 8.3.6	仪器的调节功能	(143)
§ 8.3.7	仪器的读数显示及记录	(147)
§ 8.4	pH计线路原理	(148)
§ 8.4.1	以高输入阻抗、低输入电流的电子器件作为输 入级	(148)
§ 8.4.2	负反馈的应用	(149)
§ 8.4.3	采用差动放大及稳压、恒流措施减少零点 飘移	(153)
§ 8.4.4	运算放大器的应用	(154)
§ 8.5	功能调节器电路	(156)
§ 8.5.1	定位调节电路	(156)
§ 8.5.2	斜率补偿和温度补偿电路	(158)
§ 8.5.3	等电势调节电路	(159)
§ 8.6	几种典型的 pH计	(159)

§ 8.6.1	直接耦合放大式 pH 计	(159)
§ 8.6.2	变容二极管调制式 pH 计	(162)
§ 8.6.3	机械斩波器调制式仪器	(165)
§ 8.6.4	振动电容调制式仪器	(167)
§ 8.6.5	微处理机 pH 计	(169)
第九章	pH 计的检定和温度补偿	(172)
§ 9.1	pH 测量电池的温度效应	(173)
§ 9.2	pH 计的标定	(175)
§ 9.3	pH 计的检定方法和性能测试	(178)
§ 9.3.1	pH 计的检定项目	(179)
§ 9.3.2	检定 pH 计的电位差计和 pH 计检定仪	(191)
§ 9.3.3	用直流电位差计检定 pH 计	(191)
§ 9.3.4	各种 pH 计检定仪介绍	(194)
§ 9.4	pH 测量电池的温度特性及温度补偿	(198)
§ 9.4.1	等电势补偿	(199)
§ 9.4.2	溶液的温度补偿, $\frac{dpH}{dT}$	(206)
§ 9.4.3	玻璃电极斜率 (电极系数) 的温度补 偿, $\frac{d\kappa}{dT}$	(209)
§ 9.5	pH (酸度) 计量器具检定系统	(210)
§ 9.5.1	计量基准器具	(211)
§ 9.5.2	计量标准器具	(211)
§ 9.5.3	工作计量器具	(213)
§ 9.5.4	pH (酸度) 计量器具检定系统框图 (图 9-9)	(214)
	参考文献	(214)
附录		(217)
附录 1	本书常用物理化学符号	(217)
附录 2	常用表格	(220)
附录 3	名词汇编	(238)

第一章 绪 论

§ 1.1 pH测量的历史和发展

pH 测量的理论始于 1907 年丹麦科学家索伦森(Sørensen)提出了 pH 概念。1909 年他总结了氢离子浓度对生化反应的影响,发表了长达 170 页的两篇著名文章,正式提出了氢离子浓度的指数概念,为 pH 测量奠定了理论基础。索伦森使用了“pH”这两个字母,其含意为“氢离子指数”,这就是酸度符号的由来。本书的第二章和第三章介绍了以上这些内容。

随着科学、技术的发展,pH 玻璃电极等一系列具有氢功能的电极的出现,使得 pH 测量获得了实用性。PH 玻璃电极首先由哈伯(Haber)和克莱默(Klemensiewicz)发明,后经尼科里斯基(Николбский)和埃森曼(Eisenman)等人不断研究,使得 pH 玻璃电极的理论不断完善,电极性能不断得到改进,其选择性和线性范围皆优于其他类型的 pH 电极。目前各国制造商推出的 pH 玻璃电极有不少是以专利产品出售的,有些电极可应用于高温、高压和有强烈腐蚀性的化学体系中,因此这些电极的售价相当昂贵。

pH 玻璃电极、铈电极、氢醌电极,此外还有各种能应用于特殊测量体系的金属电极和专用电极,也可作为氢离子敏感电极。1970年由伯格凡尔(Bergveld)提出的氢离子敏感的场效应管也已进入实用阶段,使得 pH 测量在微型化、集成化,以及在生物领域应用中显示出广阔的前景。

在参比电极方面目前也有很大进展,尤其在液接界的形式和体系的应用方面,以1970年后出现的拉扎兰电极为代表的参比电极在应用体系的变通性方面具有良好的应用前景,尤其在工业流程自动控制和在高压、粘稠体系中比之传统的甘汞电极和具有不同盐桥形式的银/氯化银电极确实要胜超一畴。

在电子单元的发展方面,仪器已由电子管电路、晶体管电路进入集成电路。集成电路不但使仪器的性能有很大提高,而且可使仪器结构简单。随着电子元件和集成电路的进展,要达到 $1 \times 10^{12} \Omega$ (欧姆) 那样的高输入阻抗电路已经变成随手可得。仪器小型化也是目前发展的一种趋向。微电脑 pH 计的出现使得 pH 测量仪器摆脱了总是容易磨损的电位器的设置,从而使 pH 计的高准确度测量得到保证,大大提高了仪器的性能和自动化程度。以上这些进展在本书的第七章和第八章中加以阐述。

本书主要着重于介绍实验室 pH 计,对于工业 pH 计没有进一步介绍。工业 pH 计的特点主要要求仪器应有较高的稳定性;仪器常设置自动补偿;对于不同的测量体系而言,这类仪器的专用性比较突出;为了与电动单元组合仪器配套,仪器的输出标准电压信号或标准电流信号都有统一规定。

§ 1.2 pH测量标准化的进展

本书第二、第三章着重阐述 pH 测量的基本原理、pH 标度和 pH 测量标准化方面的进展。在处理酸度测量参数方面,人们一直企图遵循热力学概念,极力将 pH 量值作为热力学参数,但是在处理可逆电池电动势和氢离子活度的函数

关系时，不可避免地引进了非热力学参数，这就是第四章中介绍的液接界电势的客观存在，这是一般的 pH 测量不可避免的现实。同时，我们从第三章中又了解到 pH 操作定义的由来和实质。这可了解到缓冲溶液标准 pH 单位选择，从而进一步了解 pH 测量的某些限制。由此可知，溶液的 pH 这个量值不是一个严格的热力学参数，准确地说，它是一个准热力学参数。

本书第五章介绍了我国和国际上已建立的 pH 标度的情况，同时还介绍了多基准 pH 标度和单一基准 pH 标度各自的优缺点。现状是不同学术派别之间各抒己见。

第六章介绍了基、标准缓冲溶液，这是 pH 测量标准化用的标准物质。这些标准物质在我国由国家标准物质研究中心 (NRCCRM) 发售。标准物质有固体和溶液两种形式样品，后者保质期较短。目前该中心发售一级标准物质（固体或溶液）和二级标准物质（固体和溶液）以及可根据用户要求提供 pH 值连续可变的 pH 质量控制样品。

§1.3 pH 计的检定

本书第九章对 pH 计的检定进行了详细论述，其中主要对电子单元部分和温度补偿方面作了较深入的探讨。

对于电子单元部分的检定，pH 计检定规程 JJG 119--84 已较全面地阐述了检定项目和要求。

对于 pH 测量电池的温度效应在 9.4 节中进行了较细致的分析，由此看来在考虑 pH 测量电池的温度特性时要注意测量电池组成各方面的温度效应，只有在这些温度效应得到修正或克服之后才能获得高准确度的测量结果。这里所指的

要考虑的各个方面是：等电势点的正确设置；标定和测量过程温度差异时等电势的变迁；标准缓冲溶液和待测溶液的温度系数的差异；玻璃电极斜率（电极系数）的温度系数。

检定一台 pH 计是指在检定规程中检定时所规定的工作条件下，即“正常工作条件”下检定仪器的各项基本误差。这里的“正常工作条件”是指检定规程中检定时所规定的工作条件。但是应用一台 pH 计作准确的 pH 测量乃是我们最终目的。这就必须要了解在非“正常工作条件”下，由温度效应所引起的各种影响。因此，为了减少温度变化造成的测量误差，欲获得高准确度的 pH 测量值，必须在恒温条件下进行标准化（指标定工作），然后再在同一温度下进行测量。应该知道，只靠 pH 计上的温度补偿器达不到真正补偿目的，该温度补偿器只能补偿电极系数的温度效应，而不能补偿其他由温度变化造成的其他各种效应。

§ 1.4 pH玻璃电极和电势分析法的

发展——离子选择性电极

自从哈伯和克莱默发明 pH 玻璃电极之后，有人发现 Al_2O_3 或 B_2O_3 的玻璃对钠离子具有响应。埃森曼总结了可能的各种离子的选择性能。以后便出现了可供实际分析应用的 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 等阳离子玻璃电极。

1961 年庞格 (Pungor) 等首次制成以 AgI 为活性材料的石蜡膜碘离子选择电极，后又改进成活性材料分散在硅橡胶中的非均相膜电极。1966 年弗兰特 (Frant) 和罗斯 (ROSS) 发展了掺有氟化镧的氟化镧单晶膜制成的氟离子选择电极。在 60 年代和 70 年代离子选择电极得到了蓬勃发展、陆续研制出了卤素离子以及 Ag^+ 、 S^{2-} 、 CN^- 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+}

等固态压片膜电极。以后又发展了液态离子交换钙离子选择电极，中性载体液态膜钾离子选择电极，气敏电极，酶电极，化学修饰电极等等。之所以有这样迅速的发展，这与早期已成熟发展的pH测量是分不开的。pH测量就是离子选择电极电势分析法的先驱。

§ 1.5 pH测量的应用领域

本书的写作目的旨在原理、仪器和检定，因此忽视了应用方面，这是不足之处。而pH测量应用之广泛是众所周知的。

pH值对溶液的其他性质、对化学反应速度和化学反应方向有很大影响。pH值不仅与非生物界有影响，而且与生物界的关系更为密切，因此在生产、科学研究及人类生活的各方面都需要测量pH这个量值。例如，利用电势-pH图可以阐明水溶液体系一系列反应发生的可能性和趋势。还可以利用这个图对金属的腐蚀行为进行研究，从而提出防止腐蚀的方法。

在处理工业用水、进行三废处理、控制电镀液的酸碱度时pH测量是等头重要的参数。

pH测量体系不再是只局限于溶液介质，目前对物体平面上的测量也能胜任。如对皮肤和纸张等的测量便是很好的例子。前者在美容行业得到广泛应用。对土壤和肉类等半固体（指可插入的固体）内部的pH测量也不成问题。制造商可按照顾客的要求制造出各种特殊的电极来适应测量物体的各个部位。

在测量体系方面，不同类型的pH电极和参比电极可以适应高温、高压和具有腐蚀性的测量体系。