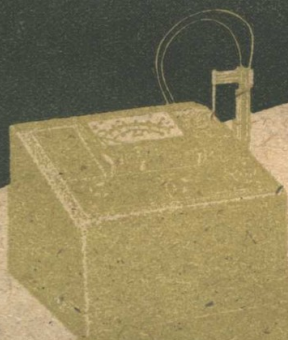


氢离子(pH)测定仪的原理与应用



潘涵青 吳禹言 合編

上海科学技术出版社

氫離子(pH)測定儀的 原理與應用

潘涵青 吳禹言 合編

上海科學技術出版社

內 容 提 要

本書首先說明溶液的性質、電离和酸度的意義，并敘述氫离子濃度和 pH 值的關係，將測定儀所用的各種電極的構造以及測定儀的各種電路作詳細的介紹和分析，還列舉制備緩沖溶液和指示劑溶液的方法，並指出有關使用和維護的一般技術常識。

本書簡明地介紹了氫离子濃度測定儀的原理和應用，適合一般化學、生理學、土壤學、金屬研究以及醫學研究等技術人員作參考。

氫离子(pH)測定儀的原理與應用

編者 潘涵青 吳禹言

上海科學技術出版社出版

(上海南京西路2004號)

上海市書刊出版業營業許可証出093號

上海市印刷五廠印刷 新華書店上海發行所總經售

開本 787×1092 耗 1/32 印張 2 9/16 字數 53,000

(原科技版印9,800冊)

1959年2月第1版 1959年5月第1版第2次印刷

印數 1,001—3,000

統一書號: 15119·476

定價: (十二) 0.32 元

前 言

近年以来，人們对于化学研究和化工操作方法上有了不断的改进和提高，在进行試样分析中多用器械分析代替化学分析。器械分析方法簡單，不但可以避免由于个别工作人員在观察上或因工作上的疏忽所造成的誤差，更适宜于同类試样的經常分析。

氫离子濃度测定仪(簡称 pH 仪)是測量水溶液中酸性或硷性程度的仪器，可在不改变試液的性質与組成的条件下来測定它的 pH 值，因此这种測定法在化学、生理学、金属研究、土壤学、研究血液和各种組織液的酸度上的应用越来越广泛。

虽然如此，器械分析所用的仪器比較化学分析所用的仪器究竟要复杂得多，担任这项工作的入必須經過相当練習才能充分利用它，因此，每一个技術人員对他所使用的仪器的制造原理与运用方法，都要求获得全面而正确的認識和了解。为了适应这种需要，特將有关氫离子濃度测定仪的原理与应用作一个比較簡明的报道。匆匆写就，遺誤必多，希同志們不吝指教。

編 者 一九五六年十月

目 录

前 言	1
第一章 溶液	1
第一节 什么是溶液	1
第二节 溶液的种类	2
第三节 溶液的性質	3
第二章 电离与酸度	5
第一节 电解質的电离	5
第二节 电离常数	7
第三节 酸度与总酸值	9
第四节 氫离子濃度与 pH 值	10
第三章 氫离子濃度的測定方法	13
第一节 比色法	13
第二节 緩冲溶液(标准稳定液)	17
第三节 pH 值与电压的关系	23
第四节 电极标准电极势的求法	24
第五节 电动势的电位序	27
第四章 电极	29
第一节 氫电极	29
第二节 甘汞电极	31
第三节 銀氯化銀电极	33
第四节 醌氫醌电极	34
第五节 鎘电极	36

第六节 玻璃电极	37
第五章 测定仪	44
第一节 电位器式测定仪	45
第二节 电子管式测定仪—电位器电子管检流器式	50
第三节 电子管式测定仪—电子管电压表式	55
第六章 有关使用测定仪的一般问题	70
第一节 制备缓冲溶液的方法	70
第二节 制备指示剂溶液的方法	71
第三节 用标准缓冲溶液测定其他缓冲溶液 pH 值的方法	72
第四节 使用氢电极测定溶液 pH 值的一般方法	72
第五节 使用醌氢醌电极测定溶液 pH 值的一般方法	73
第六节 使用铈电极测定溶液 pH 值的一般方法	74
第七节 测定仪的使用与维护	75

第一章 溶 液

第一节 什么是溶液

任何一种物质以极小质点的形式分布在另一种物质(介质)里,称之为分散体系。在这些分散体系中,以液体为介质的分散体系具有最广泛的应用。这种分散体系的稳定性取决于被分布物质质点的大小,可以分作下列三类:

(1) 被分布质点大大超过它的分子的大小或是轻于介质的话,这类分散体系便是不稳定的,称为悬浮物。

(2) 被分布物质的质点相当于它的分子大小状态,这种分散体系便具有高度稳定性,无论放置多长时间,都不会分离出来,通常称为分子溶液,或简称溶液。

(3) 除上述两种分散体系外,还有一种胶体溶液,其被分布质点的大小介乎悬浮物与分子溶液之间。

最重要的分散体系是分子溶液,它是由分散物质(溶质)和介质(溶剂)的分子彼此完全均匀混合所组成。在某些现象上,它接近于化合物,如在溶解时发生热量的吸收或释放;而在另一些现象上,它又与混和物类似,如溶质和溶剂间并没有固定组成关系。因此,溶液既不属于化合物的范畴,也不能认为是简单的机械混和物,而占有中间的位置,正如门捷列夫所说:“溶液是一种由溶剂质点、溶解物质点以及它们之间所产生的那些确定的、不稳定的、但是放热的化合物质点所形成的液态的分散体系”。

以水为介质的溶液称为水溶液。

第二节 溶液的种类

将可溶性固体物质置入水中，它的表面层首先开始溶解，由于分子扩散的结果，某固体物质的质点逐渐分布到整个溶剂中去，接着，另一层新的分子又由表面上离开。这是一方面的过程；另一方面，当这些固体物质分子进入溶液以后，处在不停地运动状态中，也与溶解物质的表面接触，能停留在那上面形成新的一层。溶液的浓度越大，这相反的作用也跟着以更大的程度进行。随着固体物质的逐渐溶解，溶液浓度不断增大，以至最后达到这样程度：单位时间内溶解出来的分子与沉积上去的分子在数值上相等。达到这种状态的溶液称为**饱和溶液**。未达到这样浓度的溶液称为**未饱和溶液**。通常称含有多量溶质的溶液为**浓溶液**，含少量溶质的为**稀溶液**。

溶液的浓度可用各种方式来表示。以1公升溶液中所含溶质的克分子数来表明溶液浓度的，称为**克分子浓度**(M)。

1 M —克分子溶液，表明1公升溶液中含1克分子溶质，

0.1 M — $\frac{1}{10}$ 克分子溶液，表明1公升溶液中含 $\frac{1}{10}$ 克分子溶质。有时，也用1公升溶液中含有当量的溶质来表明溶液浓度的，称为**当量浓度**(N)。

1 N —克当量溶液，表明1公升溶液含有能与1克氢化合或取代1克氢的溶质，如

H_2SO_4 1克当量为 $98 \div 2 = 49$ 克； $Al_2(SO_4)_3$ 1克当量为 $342 \div 6 = 57$ 克。

0.1 N — $\frac{1}{10}$ 克当量溶液，表明1公升溶液中含有能与 $\frac{1}{10}$ 克

氫化合或取代 $\frac{1}{10}$ 克氫的溶質。

第三节 溶液的性質

溶解作用的結果，不特溶質的性質發生了變化，溶剂本身的性質也同樣要起變化。這些變化有時表現在顏色或體積的改變上，有時表現在滲透壓或凝固點的下降與沸點的升高上。很明顯，溶質分子在溶液中所占成分越大，也就是溶液的濃度越大，這種變化的表現也就越強烈。因此在稀釋溶液定律中說：稀溶液性質的變化與溶質的質點數成正比或與溶質分子的濃度成正比。

當 1 公升水中溶有 1 克分子溶質時，它的冰點降低 1.858°C ，同時，它的沸點則升高 0.518°C 。這種現象，簡單說來是由于溶質分子相互間的吸引力；但是，這樣的推算，却不適用於酸、鹼、鹽等導電良好的水溶液。例如：在每 1000 克水中含有 1 克分子 KCl (74 克) 的溶液來說，凝固點下降 $2 \times 1.858^{\circ}\text{C} = 3.716^{\circ}\text{C}$ ，沸點則上升 $2 \times 0.518^{\circ}\text{C} = 1.036^{\circ}\text{C}$ ；在每 1000 克水中含有 1 克分子 K_2SO_4 時，其凝固點下降 $3 \times 1.858^{\circ}\text{C} = 5.574^{\circ}\text{C}$ ，沸點則升高了 $3 \times 0.518^{\circ}\text{C} = 1.554^{\circ}\text{C}$ 。由于這樣所產生的結果與以上的理論不尽符合，因此想象當酸、鹼、鹽分子溶解在溶剂中時，必然分成比它們的分子更小得多的質點。這些質點帶有不同的電荷，稱

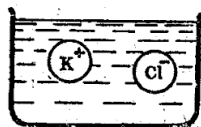


圖 1-1 KCl 溶于水時的
分裂示意圖

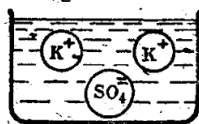


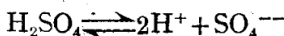
圖 1-2 K_2SO_4 溶于水時的
分裂示意圖

为离子。譬如說，KCl 的一个分子能分裂成为 $K^+ + Cl^-$ 两个独立的离子； K_2SO_4 的一个分子能分裂成为 $K^+ + K^+ + SO_4^{--}$ 三个独立的离子。由于这个緣故，就改变溶液凝固点的下降与沸点的上升的一般規律，同时，也正由于这些离子的产生，溶液的导电性也愈强。

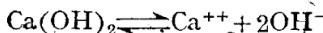
第二章 电离与酸度

第一节 电解质的电离

在水溶液中能起导电作用的物质如酸、碱、盐统称为电解质。不同电解质发生电离时所生成的离子特性是不同的。酸分子电离时,常常生成氢根的阳离子和酸根的阴离子。酸根可能不同,但在水溶液中形成氢离子则为所有酸的共同性,因此酸的定义是:在水溶液中能生成氢离子的化合物。例如:



碱分子在电离时常常生成金属的阳离子和氢氧根阴离子。金属阳离子可能不同,而氢氧根阴离子的产生对所有的碱是一样的,因此碱的定义是:在水溶液中能生成氢氧根离子的化合物。例如:



盐分子在电离时,则生成金属的阳离子与酸根的阴离子,因此盐的定义是:在水溶液中生成金属离子与酸根离子的化合物。

例如:

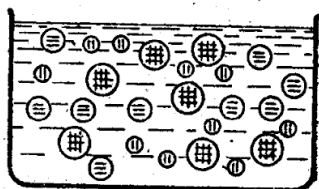
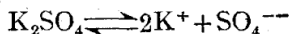
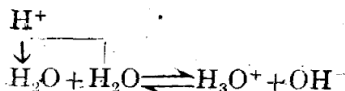


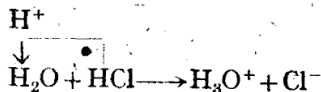
图 2-1 电离示意图



現在讓我們談一談关于电解質分子在水溶液中发生电离而有导电作用的情况。由于水分子自发地永恒运动的结果，水分子間发生碰撞，当两个水分子互相接触时，其中一个水分子失去質子而另外一个水分子获得質子。失去質子的帶負电，获得質子的帶正电，以下列公式表示：

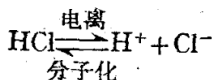


当电解質溶解在水里时，也发生类似的反应，如



在电場的作用下帶正电的离子移向負极而交出自己的电荷，帶負电的离子移向正极，由此而实现了电流在溶液中的傳遞。

同样，在电解質溶液中，如果离子在无秩序的运动中互相碰撞，它們也可以重新組成分子，因此，电离是可逆的过程。如：



設以电解質溶液中的分子出发，随着分子的分裂，电离速度逐渐减小，分子化的速度逐渐增加。当达到一个时期，在每秒鐘內进行分裂的与重新組成的分子在数值上相等时，便形成平衡状态。

离解度是电解質达到平衡状态时定量的概念，它說明电离的分子数与溶解分子数間的比值，这个比值常以百分数表示：

$$\text{离解度}\% = \frac{\text{电离的分子数}}{\text{溶质的分子数}}$$

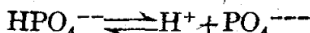
任何电解质的离解度是不固定的，它随着溶液浓度及温度而有很大的变化。在稀释溶液中，实际上不影响电离速度，但是，已离解的不同离子间碰撞次数却大大减少了，于是平衡移动，电解质的离解度增加。温度增加时，离子的动能增大，碰撞冲击力大，于是克服了吸引力，也增加了离解度。因此，当谈到电解质的离解度时，必须同时指出溶液的浓度与温度。此外，离子间的吸引力也支配着电解质的离解度，二价离子间的吸引力比一价离子间的吸引力大，离子间吸引力大的，离解度就应当小些。例如三元酸磷酸的电离，它的第一步电离进行如下：



由于离子 H_2PO_4^- 的负电荷，第二个氢离子的分离就比较困难，因此第二步电离



进行程度相当小。最后，一个氢离子要从带着二个负电荷的负离子上分离下来就更加困难，因此



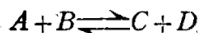
这第三步电离作用几乎不会发生。

电解质的电离程度相差很大，因此有强电解质（30%以上）、中强电解质（30%~3%）和弱电解质（3%以下）之分。所有盐类都是强电解质。

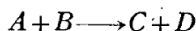
第二节 电离常数

如上所说，电解质的电离是一种可逆的反应，而且是趋向平衡的，因此，某一定浓度的溶液在某温度时的反应，可以下列公

式表示



如果，增加溶液中 A 的濃度，則 A 與 B 的碰撞機會增加，反應速度必然加速；同理，增加 B 的濃度也產生相同效果。於是，這反應的速度與 $A \cdot B$ 的乘積成正變，並有一定的關係，逆向反應也與 $C \cdot D$ 的乘積成正變，並有一定的關係。如以 S_1 和 S_2 分別代表



與



的反應速度， K_1 和 K_2 分別代表加速常數，則

$$(A) \times (B) \times K_1 = S_1$$

$$(C) \times (D) \times K_2 = S_2$$

當平衡時，

$$S_1 = S_2,$$

則

$$(A) \times (B) \times K_1 = (C) \times (D) \times K_2$$

$$\frac{(C) \times (D)}{(A) \times (B)} = \frac{K_1}{K_2} = K$$

這裡， K 就表示在一定溫度下某電解質的電離常數。由此可見， K 的數值愈大，該化合物的電離也愈大。因為電離常數不因溶液的濃度而改變，比起離解度這一概念來，可以更好地來確定電解質的性質。例如，醋酸在一定溫度有着下列的關係：

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{\text{CH}_3\text{COOH}} = K_{\text{醋}}$$

但是，這種電離常數僅僅適用於溶液中含有離子比較少的弱電解質以及稀釋溶液，對於強電解質是有改變的。我們可以利用上述的事實改變溶液中各個弱電解質的離子濃度。關於這方面的應用，以後再要提到。

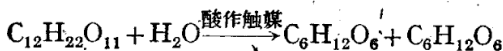
第三节 酸度与总酸值

我們知道,当酸类溶解在水里的时候都能够产生氢离子(H^+),硷类溶解在水里的时候都能够产生氢氧离子(OH^-);可是,当我们研究某溶液的酸性或硷性时,必須將該溶液的总酸值或总硷值和它的酸度或硷度区分开来。就酸来講,某溶液中的总酸值与酸度是不同的。以鹽酸(HCl)与醋酸($HC_2H_3O_2$)为例:

10 毫升 1N 的 HCl 可以用 10 毫升 1N 的 $NaOH$ 中和。

10 毫升 1N 的 $HC_2H_3O_2$ 也可以用 10 毫升 1N 的 $NaOH$ 中和。不論酸的强弱,如果能用等量的硷使其中和的,我們說它們的总酸值相等。但是,同样这两种等价濃度的酸在各溶液中所表現的其他化学性或物理性却有活潑与不活潑之分。当量濃度相等, HCl 的活潑性較强,表現在:

1. HCl 比 $HC_2H_3O_2$ 更酸;
2. HCl 对指示剂有更明显的效应;
3. HCl 对金属的作用很强, $HC_2H_3O_2$ 的作用极弱;
4. 活潑性强的酸是酸类催化反应較佳的触媒,例如在蔗糖水解中,



HCl 的触媒作用效力远比 $HC_2H_3O_2$ 的效力为大;

5. 降低凝固点多;
6. 降低气压多;
7. 活潑的酸的溶液,通常比等价濃度不活潑的酸溶液更易导电,如 HCl 导电性比 $HC_2H_3O_2$ 的导电性强得多。

在这样情况下,我們說活潑性表現較大的其酸度較大。

那末,究竟什么是总酸值?为什么两种总酸值相等的酸而有不同的酸度呢?我们试以 $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 为例来说明:



当 $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 发生电离作用,一部分 $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 分子成为 H^+ 离子和 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ 离子,同时,也有一部分 $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 分子并未起电离作用。所谓总酸值是指溶液中所有酸的分子和离子而言($\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{H}^+$),而酸度则决定于离子 H^+ 的多少,即所谓氢离子浓度的大小。

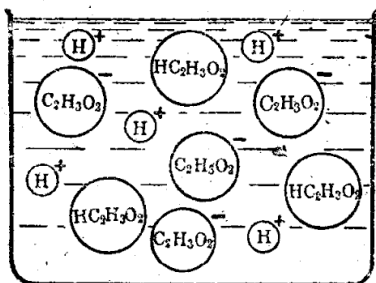


图 2-2 $\text{H}^+ + \text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 = \text{总酸值}$
 H^+ 表示酸度

子浓度的大小。

从上可知,酸溶液中的氢离子浓度越大,则其味越酸,触媒作用越大,导电性越强。由于溶液中氢离子浓度的不同或有了改变,化学反应也就随之而有所改变。如果我们在工作中不知道该溶液的氢离

子浓度,就无法掌握氧化、还原、沉淀、凝固、结晶、吸附等等反应是否完成或其进行的情况,所以氢离子浓度的测定和控制,便成为今日在进行化学操作时的必要条件。

第四节 氢离子浓度与 pH 值

当摄氏 22° 时,由于水本身的电离作用,每公升纯净水中含有 0.0000001 克的氢离子(H^+)与当量的氢氧离子(OH^-),此处 0.0000001 可以写作 10^{-7} 。根据质量定律,水的电离常数是:

$$\frac{C[\text{H}^+] \times C[\text{OH}^-]}{C[\text{H}_2\text{O}]} = K_{\text{水}}$$

这里 $C[H^+]$ 与 $C[OH^-]$ 是氢离子浓度与氢氧离子浓度, $C[H_2O]$ 是水分子的浓度。因为离子浓度很小, $C[H_2O]$ 可以当作 1。我們便得到

$$C[H^+] \cdot C[OH^-] = 10^{-7} \times 10^{-7} = 10^{-14} = K_{\text{水}}$$

純淨的水之所以也有一些导电率, 就是由于这很小部分的电离作用。

水的离子乘积是一个极其重要的数值, 因为它适用于任何酸或硷的水溶液。在任何一个水溶液中只要知道了 $[H^+]$ 的浓度, 就可求出 $[OH^-]$ 的浓度或进行相反的計算。如在純水中加上酸, 就是增加了 $[H^+]$ 的数目, 由于

$$K_{\text{水}} = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$$

如果 $[H^+]$ 增加至 10^{-6} , 則 $[OH^-]$ 必降低至 10^{-8} ; 反之, 如在水中加硷, 使 $[OH^-]$ 增加至 10^{-5} , 則 $[H^+]$ 必降低至 10^{-9} 。如上所說, 不論 $[H^+]$ 或 $[OH^-]$ 的浓度, 都可以用来表示溶液中的电离程度, 但通常則以 $[H^+]$ 来表示水溶液的酸硷度。

$$\therefore [H^+] \cdot [OH^-] = 1 \times 10^{-14}$$

所以在中性溶液中 $[H^+] = 10^{-7} = [OH^-]$

在酸性溶液中 $[H^+] > 10^{-7} > [OH^-]$

在硷性溶液中 $[H^+] < 10^{-7} < [OH^-]$

为了將水溶液的酸硷度的定量表示更加簡化起見, 通常用氢离子指标 pH 来表示, 系指 1 公升中已經电离的氢离子 $[H^+]$ 值。以“p”代表負的对数 ($-\log$), “H”代表氢离子浓度, 因而

$$pH = -\log H$$

每公升溶液中含有 1 克氢离子的叫作当量氢离子浓度。如某种溶液为一个当量氢离子浓度 ($H^+ = 1$), 則它的 $pH = -\log(1)$ 或 $pH = 0$; 另一种溶液氢离子浓度是 0.001 克/公升 ($H^+ = 10^{-3}$),