pH测试原理及应用

主讲

厦门沃泰科技有限公司

pH测试的重要性

- 化学反应速度
- 化学药品的溶解度
- 微生物的生理特性
- 自来水
- 食品
- 纸张
- 药品

pH由来

$$H_2O \longleftrightarrow H^+ + OH^-$$

在25℃时，离子积常数Kw＝10^{-14}

定义 pH＝$-\lg[a^{H^+}]$

pH电极感测理论依据

Nernst方程

$E=E0+2.303RT/nF \lg a^{H^+}$

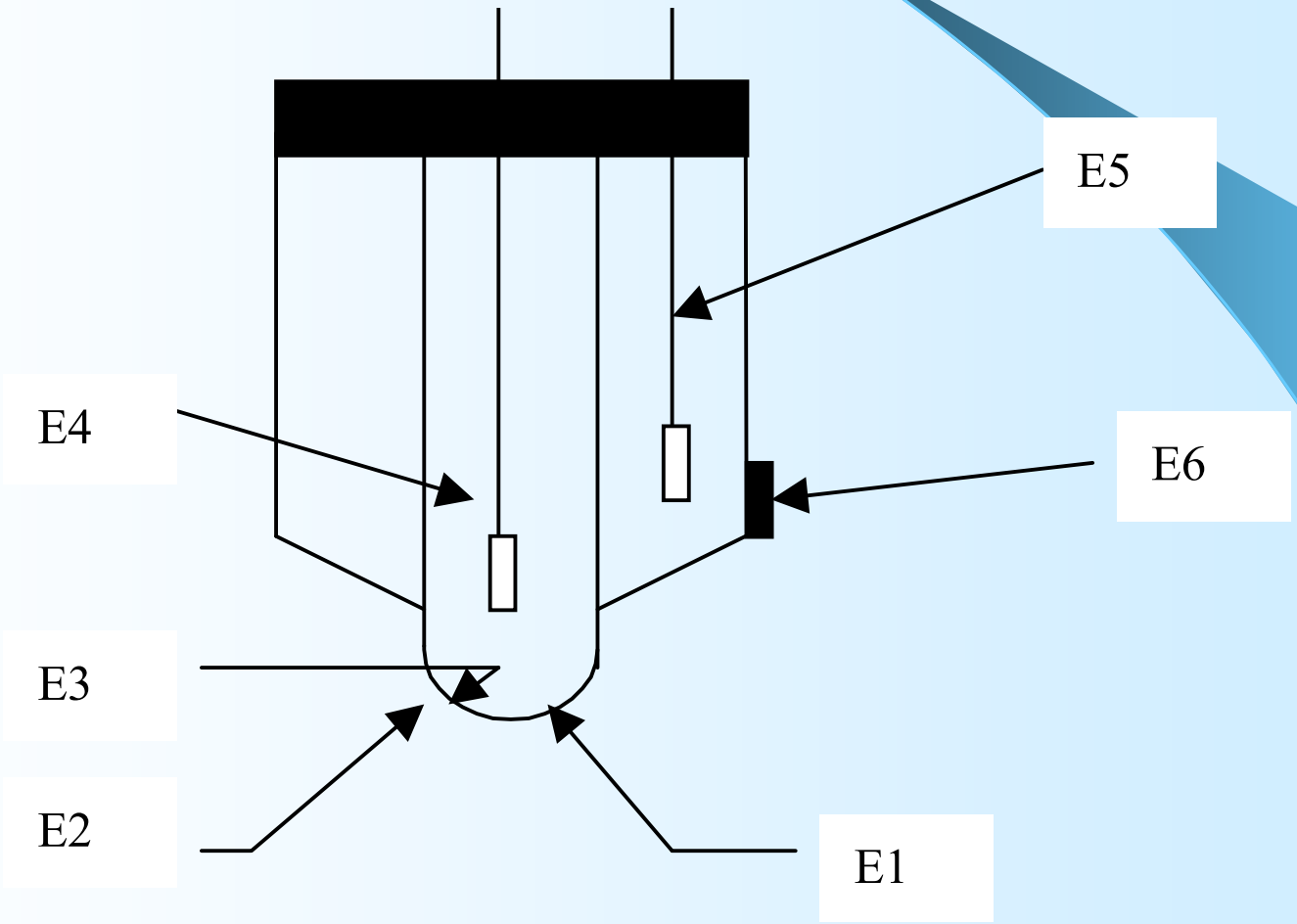
F=96487库/mol

R=8.314 J/℃•mol

K＝2.303RT/nF，称为电极斜率

再由主机把mV值转换成pH值。

电极感测电位$E=\sum_{i=1}^{6}E_i$



玻璃薄膜

- 形状
  1)球形，反应速度快
  2)圆拱半球形，结构较牢固，不易破损
- 材质
  1)GP，0-12 pH
  2)HT-3, 0-13 pH
  3)HT-4, 0-14 pH

pH与温度关系

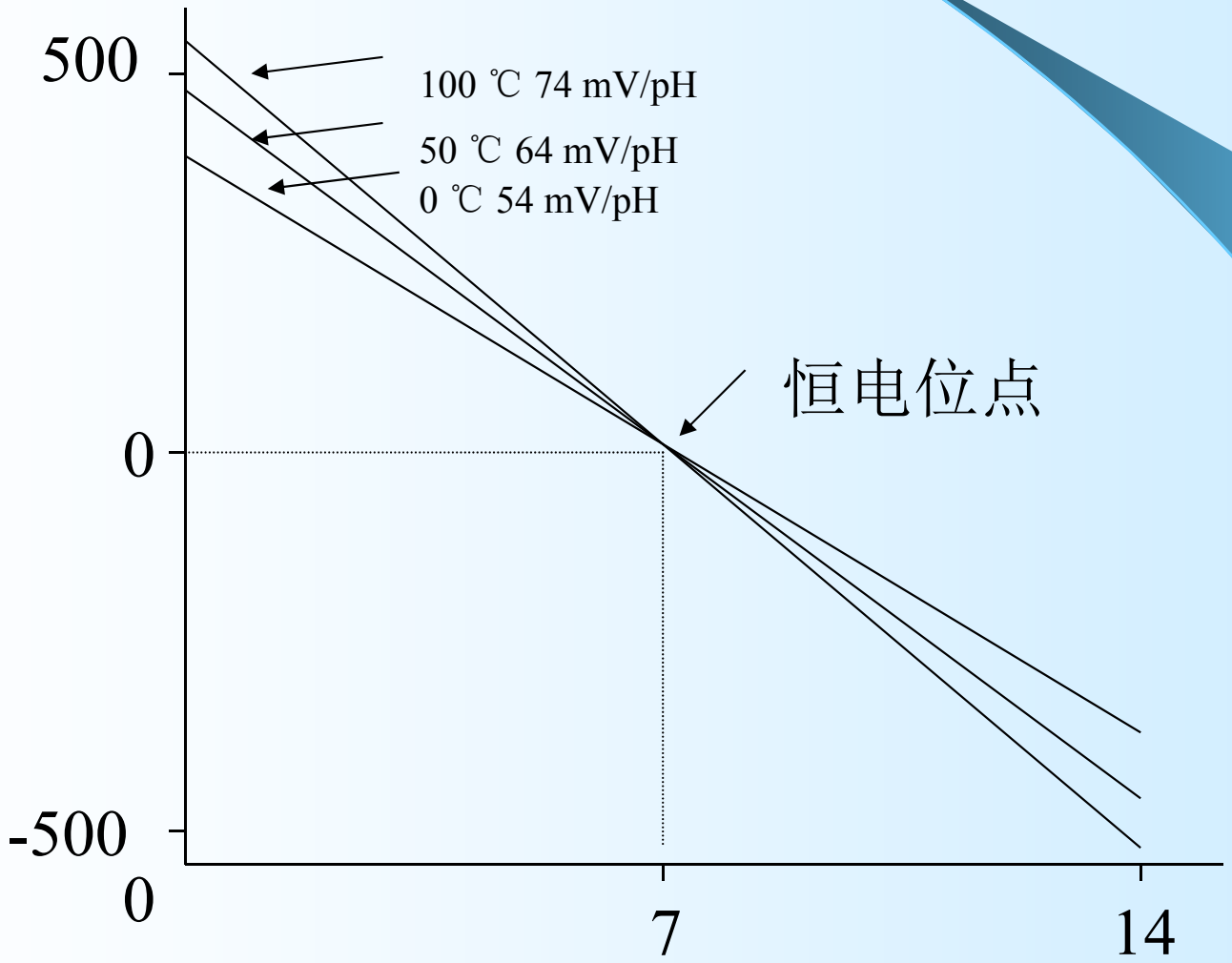
- 电极斜率
- pH缓冲液
- 样品温度
- 参比元件漂移
- 温度电极误差

电极斜率变化

- 电极斜率K＝2.303 RT/nF,与温度有关

  一般温度系数f＝3.35×10^{-3}/℃
- 补偿方式：接一个温度探头自动补偿
  或手动输入当前温度手动补偿

斜率与温度关系曲线



pH缓冲液

- 溶液的化学平衡性与温度有关。
- 由于缓冲液化学成分已知，pH与温度有恒定关系。
- 为使测试准确，在校正时要输入当前温度下的标准液pH值！！

NIST缓冲液pH值与温度表

25℃	0℃	5℃	10℃	20℃	30℃	40℃	50℃
1.68	1.67	1.67	1.67	1.67	1.68	1.69	1.71
4.01	4.00	4.00	4.00	4.00	4.02	4.03	4.06
6.86	6.98	6.95	6.92	6.87	6.85	6.84	6.83
7.00	7.11	7.08	7.06	7.01	6.98	6.97	6.97
9.18	9.46	9.40	9.33	9.23	9.14	9.07	9.01
10.01	10.32	10.25	10.18	10.06	9.97	9.89	9.83

样品pH值与温度

- 由于样品化学成分各不相同，它们的pH值与温度变化关系不可预知，因此必须在同一温度下测试和校正，在报告pH值时要注明测试温度。
- 最好使用ATC探头，以达到最佳测试。

参比元件漂移

- 当温度变化时，pH感测电极与参比电极的内部参比元件要有一个达到***热平衡***的过程，在这过程中会使pH测值漂移，不稳定。
- 该过程越短越好。
- 影响电极反应速度。

温度电极误差

- 测试温度变化显著的溶液时，读数会不稳、漂移，原因如下：
  - 温度探头与pH电极的温度特性不一致，影响热平衡。
  - 溶液内部各点温度并不完全一致。

如何减少温度影响？

- 使用三合一电极，使pH电极感测点与温度感测点尽可能接近。如WTW　SenTix 41电极。
- 有些专利技术，通过感测pH玻璃敏感膜的电阻变化来感测溶液温度。
- 或者在pH电极头上有个温度晶片。
  后两种价格较贵，且要与特殊的主机配套使用。

参考电极

- 目的：提供一个稳定的比较电位
- 分类：Ag/AgCl
  $Hg/HgCl_2$
  ROSS专利电极
- 种类：单阶参考电极
  双阶参考电极

参考电极应用场合

- 甘汞电极
  温度：-5 … 80ºC
  适用场合：生物制药，TRIS Buffer，蛋白质以及含有金属离子，硫离子或其它可以Ag/AgCl反应的成分的溶液
- Ag/AgCl电极
  温度：-5 … 130ºC
  适用场合：应用比甘汞电极广，温度效应较好
- ROSS专利电极
  温度效应最好，反应快速，无滞后

典型问题

- 隔膜堵塞，如粉粒，蛋白质固化
- 填充液中毒，如Ag^{+}与S^{2-}反应
- 电解液浓度改变或污染
- 周边电流干扰
- 隔膜电位、扩散电位不稳定

扩散电位较大的原因

1. 当阴离子与阳离子有较大差异的移动性时，如在强酸性及强碱性溶液中。

2. 当电解液被高度稀释，如在蒸馏水、纯水中。

3. 隔膜被污染。

参考电极隔膜特性

- 隔开填充液与样品
- 隋性，低阻抗性
- 填充液以固定低流速流出
- 不具离子交换特性
- 种类：多孔性陶瓷，纤维，白金，套筒
- 有的隔膜可更换

为何使用高浓度KCl？

- 固定[Cl^-]
- 化学活性差，不易与样品起反应
- 良好的导电性
- 阴、阳离子迁移速率相近

25℃下离子淌度，单位 $cm^2S^{-1}V^{-1}$			
H^+	36.25×10^{-4}	OH^-	20.64×10^{-4}
Li^+	4.01	F^-	5.74
Na^+	5.19	Cl^-	7.91
K^+	7.62	NO_3^-	7.41
NH_4^+	7.62	AC^-	4.24

电极校正频率决定因素

- 所要求的精度
- 样品特性
- 测试范围
- 电极状况

pH电极老化的判断

- 理论上（at 25 ℃）
  Buffer 7　　0 mV
  Buffer 4　　177 mV
  斜率K＝177/3＝59.16 mV/△pH
- 实际情况
  零电位偏移，正常在±45 mV内
  斜率变小，以＞70％为正常

pH电极老化现象

- 反应速度变慢
- 斜率变小
- 零电位漂移

pH电极老化原因

- 工作电极
  - 水合层变厚
  - 玻璃表面沾污
  - 玻璃被腐蚀
- 参考电极
  - 电解液被污染
  - 隔膜污染或堵塞
  - 参考系统中毒

清洗电极，再生

- 蛋白质沾污，用胃蛋白酶溶液/HCL浸泡
- 矿物油脂污染，用异丙醇或甲苯去除
- S^{2-}污染隔膜，用硫脲/HCL浸泡
- 有机物污染，清洁剂＋温水
- 无机物污染，稀盐酸
- 清洗后要用蒸馏水彻底漂洗干净，再泡在饱和KCL溶液中。