

pH 试纸的使用与显色误差*

周荣丰 江霜英 徐文英 王士芬 高廷耀

提要 在 pH 测量中,用 pH 试纸和 pH 计测得的结果常差别较大。由试验分析得知,pH 试纸显色过程中需要消耗一定量的 H^+ 或 OH^- ,这是造成测量误差的原因。在缓冲体系的缓冲范围内 pH 试纸则能很好地显示溶液的实际 pH,而在缓冲范围外,pH 试纸的值就会偏离溶液的实际 pH 值。

关键词 pH 试纸 pH 计 缓冲溶液 误差

065 A

现在用玻璃电极作传感器的 pH 计的测试方法已在科研及工程中普及应用,另一方面,pH 试纸作为一种方便易行的测试手段也仍广泛地应用。

然而在 pH 测量中常常会遇到这样的情况:同一个溶液用 pH 试纸测得的值与 pH 酸度计测得的值相差很大,甚至可相差好几个 pH 单位。

笔者对 pH 试纸的显色反应产生的误差进行了深入的探讨。

1 试验部分

1.1 仪器和试剂

Mettler Delta320 pH 计;pH 精密试纸 5.5~9.0;硫酸、氢氧化钠(分析纯);pH 标准缓冲剂:邻苯二甲酸氢钾,混合磷酸盐,四硼酸钠。

1.2 试验方法

用去离子水配制溶液,用 NaOH 和 H_2SO_4 调节 pH,分别以玻璃电极及精密试纸测 pH。比较其结果。

2 结果与讨论

2.1 试验结果

2.1.1 去离子水的 pH 试验

试验 1:去离子水,用 NaOH 和 H_2SO_4 调节 pH。试验结果见表 1。

去离子水中电解质微乎其微,溶液仅存在着水的电离平衡,理论上 $pH=7.0$ 。从表 1 可见,pH 试纸的值没有一个能与 pH 计的值相对应的范围,虽然 pH 计显示 7.0 时 pH 试纸也显示 7.0,但 pH 试纸的 7.0 却涵盖 $pH=4.84\sim 10.55$ (涵盖的实际范围

表 1 去离子水的 pH 试验

pH 计	pH 试纸	pH 计	pH 试纸
2.60	5.5	10.55	7.0
3.00	6.0	10.95	7.5
3.69	6.5	11.21	8.0
4.84	7.0	11.40	9.0
7.04	7.0		

可能更大些,需作更为细分的试验,在此不做探讨,下同)。

2.1.2 强电解质溶液的 pH 试验

试验 2:在 50 mL 去离子水中加入 1.6 g Na_2SO_4 ,用 NaOH 和 H_2SO_4 调节 pH。试验结果见表 2。

表 2 强电解质溶液的 pH 试验

pH 计	pH 试纸	pH 计	pH 试纸
2.92	5.5	9.98	7.0
3.88	6.0	10.20	7.5
4.52	6.5	10.68	8.0
7.10	6.5	10.86	8.5
7.80	7.0	11.00	9.0

Na_2SO_4 是强电解质,但无缓冲作用。虽溶液中所含浓度很大,但 pH 试纸的值也没有一个能与 pH 计的值相对应的范围,虽然 pH 计显示 6.5 时 pH 试纸也显示 6.5,但 pH 试纸的 6.5 却涵盖 $pH 4.52\sim 7.10$ 。可见,溶液中电解质的强弱不是造成 pH 试纸测试误差的原因。

2.1.3 缓冲液的 pH 试验

试验 3:低浓度缓冲液的 pH 试验。

250 mL 去离子水中加入 pH 6.86 标准混合磷酸盐 1/4 包(0.6 g),用 NaOH 和 H_2SO_4 调节 pH。

* 国家 863 计划课题“高级催化还原技术与设备”(编号:2002AA601270)研究内容;上海市重点学科建设项目资助。

表3 低浓度缓冲液的 pH 试验

pH 计	pH 试纸	pH 计	pH 试纸
2.78	5.5	7.55	7.5
3.68	6.0	8.10	7.5
5.75	6.0	9.87	8.0
6.16	6.5	10.85	8.5
6.43	6.5	11.10	9.0
6.93	7.0		

试验结果见表3。

试验4:中浓度缓冲液 pH 的试验。

250 mL 去离子水中加入 pH 6.86 标准混合磷酸盐一包(2.5 g),用 NaOH 和 H₂SO₄ 调节 pH。试验结果见表4。

表4 中浓度缓冲液 pH 的试验

pH 计	pH 试纸	pH 计	pH 试纸
3.99	5.5	7.59	7.5
5.51	6.0	8.03	8.0
6.04	6.0	9.11	8.0
6.54	6.5	9.65	8.5
7.03	7.0	10.50	9.0

试验5:高浓度缓冲液的 pH 试验。

250 mL 去离子水中加入 pH 6.86 标准混合磷酸盐 2.5 包(6.2 g),用 NaOH 和 H₂SO₄ 调节 pH。试验结果见表5。

表5 高浓度缓冲液的 pH 试验

pH 计	pH 试纸	pH 计	pH 试纸
5.48	5.5	8.19	8.0
6.03	6.0	8.57	8.5
6.48	6.5	8.98	8.5
7.09	7.0	9.70	9.0
7.47	7.5		

混合磷酸盐溶液是一种缓冲溶液,表3表明,其浓度不大,在 6.5 < pH < 7.5 范围里, pH 计的值能与 pH 试纸的值对应。表4、表5表明随着缓冲液浓度的增大, pH 计的值能与 pH 试纸的值对应的范围也扩大,表4是 6.0 < pH < 8.0,表5更是扩大到 5.5 < pH < 8.5。

试验6:多种缓冲剂混合溶液的 pH 试验。

250 mL 去离子水中加入 pH 4.008 标准邻苯二甲酸氢钾 0.5 包(1.25 g), pH 6.86 标准混合磷酸盐 0.5 包(0.85 g)及 pH 9.18 标准四硼酸钠 1 包(0.92 g),

表6 多种缓冲剂混合溶液的 pH 试验

pH 计	pH 试纸	pH 计	pH 试纸
5.47	5.5	7.51	7.5
6.02	6.0	7.98	8.0
6.54	6.5	8.54	8.5
6.98	7.0	8.99	9.0

用 NaOH 和 H₂SO₄ 调节 pH。试验结果见表6。

混合磷酸盐的量比试验4少,但加了邻苯二甲酸氢钾、四硼酸钠缓冲剂,3个缓冲体系的缓冲范围覆盖了整个 pH 范围(5.5~9.0), pH 试纸的值都能与 pH 计的值相对应。

试验7:溶液实际 pH 偏离缓冲范围的试验。

250 mL 去离子水中加入 pH 4.008 标准邻苯二甲酸氢钾一包(2.5 g),用 NaOH 和 H₂SO₄ 调节 pH。试验结果见表7。

表7 溶液实际 pH 偏离缓冲范围的试验

pH 计	pH 试纸	pH 计	pH 试纸
5.51	5.5	7.77	6.5
6.05	6.0	8.57	6.5
6.44	6.0	8.96	6.5
6.94	6.5		

和试验3(缓冲在 6.86)不同,这次体系缓冲在 4.00 左右,而且“很强”(加了一包)。结果显示:尽管在试纸的测试范围(5.5~9.0),最大误差可达 2.5(6.5→8.96)。

2.2 理论分析

从理论上讲, pH 计和 pH 试纸所依据的测试原理是不同的。 pH 计使用玻璃电极,其膜电位(E_M)与待测溶液氢离子活度 a_{H^+} 之间的关系,符合能斯特(Nernst)方程^[1]:

$$E_M = k + \frac{2.303 RT}{F} \log a_{H^+}$$

式中 k ——常数;

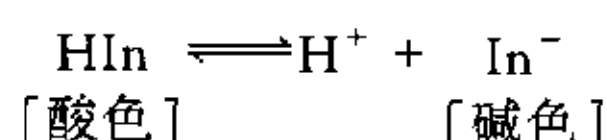
R ——气体常数;

T ——温度;

F ——法拉第常数。

无需消耗 H^+ 或 OH^- 。因此, pH 计测得的值比较正确地反映了溶液的实际 pH(本文不讨论 pH 计的系统误差),在本文各表中 pH 计的测定值亦代表溶液的实际值。

而 pH 试纸的作用原理是基于指示剂的显色反应:



试纸上含有一定量的指示剂,当它要从一种颜色变为另一种颜色就要消耗一定量的 H^+ 或 OH^- 。当溶液中 H^+ 或 OH^- 不足以使指示剂从一种颜色变为另一种颜色,这就造成 pH 试纸无法准确显示溶液的 pH。比如,某溶液用 pH 计测得值为 5.0,意味着 $[\text{H}^+] = 10^{-5} \text{ mol/L}$ 。试纸上吸附着相当量的 In^- ,显碱色。测试时,浸润试纸的液量只相当几滴溶液(含 H^+ 的量更是微乎其微),不足以使足够量的碱色 In^- 转变为酸色的 HIn ,自然就不能正确反映溶液的实际 pH。

另外试纸的纸张本身也有一定的 pH 值,测试中它的改变也要消耗一定量的 H^+ 或 OH^- ,也是造成误差的原因。

若溶液里有缓冲体系存在,情况就不一样。缓冲理论指出:在缓冲溶液的缓冲范围内, H^+ 或 OH^- 的少量增加或减少溶液的 pH 基本上稳定不变,也就是说能够提供足够的 H^+ 或 OH^- 使 pH 试纸变色,而溶液的 pH 基本不变^[1],pH 试纸不产生误差。

当溶液的实际 pH 超出了缓冲范围,少许 H^+ 或 OH^- 会引起溶液 pH 很大的变化。用 pH 试纸测试时,使溶液实际 pH 超出缓冲范围的少许 H^+ 或 OH^- 不足以使试纸变色至实际的 pH,而(浸润试纸的)溶液原本的实际 pH 已改变(回到缓冲范围附近),pH 试纸往往仍显示缓冲范围附近的值,产生了误差。这点在试验 7 中表现得尤为明显。

显然缓冲溶液的总浓度愈大,缓冲容量愈大,缓冲范围也愈大,能使 pH 试纸正确显色的范围也愈大(试验 3~试验 6)。

由于 pH 是 $[\text{H}^+]$ 的负对数,pH 试纸测试产生的这类误差大都发生在 $\text{pH} = 1 \sim 14$ 的中段,因为在中段溶液的 H^+ 和 OH^- 的浓度都很小。而在低端是强酸性区域, $[\text{H}^+]$ 较大;在高端是较强碱性区域, $[\text{OH}^-]$ 较大,不易产生误差。换言之,强酸、强碱本身也是缓冲溶液,pH 试纸不易产生误差。一般而言,在低端($\text{pH} < 2$)和在高端($\text{pH} > 12$),pH 试纸不会产生误差(不同厂家的 pH 试纸吸附的指示剂的

量不同,略有差别)。

3 结论

(1)pH 试纸的作用原理是基于指示剂的显色反应,要消耗一定的 H^+ 或 OH^- ,这是造成其测量值与溶液实际 pH 不同的原因,而溶液中电解质的强弱不是造成 pH 试纸显色误差的原因。

(2)与 pH 计相比,pH 试纸更多地体现了缓冲溶液的性质:在缓冲体系的缓冲范围内,pH 试纸很好地显示溶液的实际 pH;而在缓冲范围外,pH 试纸的值就会偏离溶液的 pH,严重的可达好几个 pH 单位。

(3)在实际应用中,调配缓冲溶液时(在缓冲范围内)可用 pH 试纸,既正确又方便;而一般溶液实际 pH 测定应该使用 pH 计。

(4)对于强酸性溶液及强碱性溶液,pH 试纸不产生误差。

(5)改进复合指示剂的配方并尽量减少 pH 试纸上吸附的指示剂的量,可使 pH 试纸的灵敏度更高。

本文讨论了 pH 试纸显色误差,有机指示剂还会与溶液中的氧化剂、金属离子等发生氧化还原、络合等反应,造成指示剂非正常变色,同样也会引起误差,这是显而易见的,不在本文讨论之例。

参考文献

- 1 朱世盛,编.仪器分析.上海:复旦大学出版社,1983
- 2 武汉大学等五校编.分析化学.北京:人民教育出版社,1978

◇作者通讯处:200092 上海密云路 588 号
上海同济大学城市污染控制国家工程研究中心
电话:(021)65981794
E-mail:rongfeng@online.sh.cn
修回日期:2003-7-10

应合理开发利用广州地下水

据悉,在广州召开的一个矿泉水研讨会上,有关专家提出新的观点:广州与内地一些缺水城市相比较,由于广州地质条件独特,是地下水储存的理想空间和地下水运动的良好通道,因此广州地下水源非常丰富,一些水源带的蕴藏量是全国罕见的,地下含水层距离地表 1~3 m,因此建议合理开发地下水。

(通讯员 汪东林)