

ICS 71.040.30
G 60



中华人民共和国国家标准

GB/T 9724—2007
代替 GB/T 9724—1988



2007-09-26 发布

2008-04-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准与 ISO 6353-1:1982《化学分析试剂 第1部分:通用试验方法》的一致性程度为非等效。

本标准代替 GB/T 9724—1988《化学试剂 pH 值测定通则》,与 GB/T 9724—1988 相比主要变化如下:

- 增加了引用文件(见第2章);
- 提高了酸度计的精度(见5.2);
- 增加了双盐桥型饱和甘汞电极和复合电极(本版的5.3);
- 取消了铈电极(1988年版的5.3.2);
- 增加了对电极使用状态的控制(本版的第6章);
- 修改了附录A的内容。

本标准的附录A为资料性附录。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会化学试剂分会(SAC/TC 63/SC 3)归口。

本标准起草单位:上海试剂四赫维化工有限公司。

本标准主要起草人:贾玲。

本标准于1988年首次发布。

化学试剂 pH 值测定通则

1 范围

本标准规定了用电位法测定水溶液 pH 值的通则。

本标准适用于化学试剂水溶液 pH 值的测定。pH 值测定范围为 1~12。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备(GB/T 603—2002,ISO 6353-1:1982,NEQ)

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—1992, neq ISO 3696:1987)

JJG 119—2005 实验室 pH(酸度)计

3 方法原理

将规定的指示电极和参比电极浸入同一被测溶液中,构成一原电池,其电动势与溶液的 pH 值有关,通过测量原电池的电动势即可得出溶液的 pH 值。

4 试剂和材料

4.1 一般规定

本标准中除另有规定外,所用标准滴定溶液、制剂及制品,均按 GB/T 601、GB/T 603 的规定制备。标准缓冲溶液须用 pH 基准试剂配制。实验用水应符合 GB/T 6682 中三级水规格,所用溶液以“%”表示的均为质量分数。

4.2 标准缓冲溶液的配制

4.2.1 草酸盐标准缓冲溶液

称取 12.71 g 四草酸钾[$\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$],溶于无二氧化碳的水,稀释至 1 000 mL。此溶液的浓度 $c[\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 为 0.05 mol/L。

4.2.2 酒石酸盐标准缓冲溶液

在 25℃ 时,用无二氧化碳的水溶解外消旋的酒石酸氢钾($\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$),并剧烈振摇至饱和溶液。

4.2.3 邻苯二甲酸盐标准缓冲溶液

称取 10.21 g 于 110℃ 干燥 1 h 的邻苯二甲酸氢钾($\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{HCO}_2\text{K}$),溶于无二氧化碳的水,稀释至 1 000 mL。此溶液的浓度 $c(\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{HCO}_2\text{K})$ 为 0.05 mol/L。

4.2.4 磷酸盐标准缓冲溶液

称取 3.40 g 磷酸二氢钾(KH_2PO_4)和 3.55 g 磷酸氢二钠(Na_2HPO_4),溶于无二氧化碳的水,稀释至 1 000 mL。磷酸二氢钾和磷酸氢二钠需预先在 $(120 \pm 10)^\circ\text{C}$ 干燥 2 h。此溶液的浓度为 $c(\text{KH}_2\text{PO}_4)$ 为 0.025 mol/L, $c(\text{Na}_2\text{HPO}_4)$ 为 0.025 mol/L。

4.2.5 硼酸盐标准缓冲溶液

称取 3.81 g 四硼酸钠($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$),溶于无二氧化碳的水,稀释至 1 000 mL。存放时应防

止空气中二氧化碳进入。此溶液的浓度 $c(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ 为 0.01 mol/L 。

4.2.6 氢氧化钙标准缓冲溶液

于 25°C ，用无二氧化碳的水制备氢氧化钙的饱和溶液。氢氧化钙溶液的浓度 $c[\frac{1}{2}\text{Ca}(\text{OH})_2]$ 应在 $0.040 0 \text{ mol/L} \sim 0.041 2 \text{ mol/L}$ 。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。

氢氧化钙溶液的浓度可以苯酚红为指示剂，用盐酸标准滴定溶液 $[c(\text{HCl})=0.1 \text{ mol/L}]$ 滴定测出。

4.3 标准缓冲溶液的 pH 值

不同温度时各标准缓冲溶液的 pH 值见表 1。

表 1 不同温度时各标准缓冲溶液的 pH 值

温度 $^\circ\text{C}$	草酸盐 标准 缓冲溶液	酒石酸盐 标准 缓冲溶液	邻苯二甲酸盐 标准 缓冲溶液	磷酸盐 标准 缓冲溶液	硼酸盐 标准 缓冲溶液	氢氧化钙 标准 缓冲溶液
0	1.67	—	4.00	6.98	9.46	13.42
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	3.56	4.01	6.86	9.18	12.45
30	1.69	3.55	4.01	6.85	9.14	12.30
35	1.69	3.55	4.02	6.84	9.10	12.14
40	1.69	3.55	4.04	6.84	9.06	11.98

5 仪器和装置

5.1 一般实验室仪器

5.2 酸度计

应符合 JJG 119—2005 的 4.7 中“0.02 级”的要求。

5.3 电极

电极的使用及维护参见附录 A。

本标准规定：

- 指示电极用玻璃电极；
- 参比电极用饱和甘汞电极、双盐桥型饱和甘汞电极；
- 复合电极。

6 测定

用无二氧化碳的水将样品配成 50 g/L (特殊情况除外) 的溶液。

配制两种标准缓冲溶液，使其 pH 值分别位于待测样品溶液的 pH 值的两端，并接近样品溶液的 pH 值。用上述两种标准缓冲溶液校准酸度计，将温度补偿旋钮调至标准缓冲溶液的温度处，测得的斜率值在 $90\% \sim 100\%$ 范围内，电极使用状态正常。若酸度计不具备斜率系数调节功能，可用两种标准缓冲溶液相互校准，其 pH 值误差不得大于 0.1 (如斜率值小于 90% 或 pH 值误差大于 0.1，则该电极应清洗或更换)。用 pH 值与样品溶液接近的标准缓冲溶液定位。用水冲洗电极，再用样品溶液洗涤电极，调节样品溶液的温度至 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ ，并将酸度计的温度补偿旋钮调至 25°C ，测定样品溶液的 pH 值。为了测得准确的结果，将样品溶液分成 2 份，分别测定，测得的 pH 值读数至少稳定 1 min 。两次测定的 pH 值允许误差不得大于 ± 0.02 。

附 录 A
(资料性附录)
电极的使用及维护

A.1 玻璃电极

新电极使用前应在水中浸泡 24 h 以上,使用后应立即清洗,并浸于水中保存。

A.2 饱和甘汞电极

使用时电极上端小孔的橡皮塞必须拔出,以防止产生扩散电位,影响测定结果。电极内氯化钾溶液中不能有气泡,以防止断路。溶液中应保持有少许氯化钾晶体,以保证氯化钾溶液的饱和。注意电极液络部不被沾污或堵塞,并保持液络部适当的渗出流速。

A.3 双盐桥型饱和甘汞电极

盐桥套管内装饱和硝酸铵或硝酸钾溶液,其他注意事项与饱和甘汞电极相同。

A.4 复合电极

复合电极的使用应注意:

- a) 使用时电极下端的保护帽应取下,取下后应避免电极的敏感玻璃泡与硬物接触,以防止电极失效,使用完后应将电极保护帽套上,帽内应放少量外参比补充液 3 mol/L 氯化钾溶液,以保持电极球泡的湿润。
- b) 使用前发现保护帽中补充液干枯,应在 3 mol/L 氯化钾溶液中浸泡数小时,以保证电极使用性能。
- c) 使用时电极上端小孔的橡皮塞必须拔出,以防止产生扩散电位,影响测定结果。3 mol/L 氯化钾溶液,可以从该小孔加入,电极不使用时,应将橡皮塞塞入,以防止补充液干枯。
- d) 应避免长期浸在蒸馏水、蛋白质溶液和酸性氟化物溶液中,避免与有机硅油接触。
- e) 经长期使用后,如发现斜率有所降低,可将电极下端浸泡在氢氟酸溶液(4%)中 3 s~5 s,用蒸馏水洗净,在 0.1 mol/L 盐酸溶液中浸泡,使之活化。
- f) 被测溶液中如含有易污染敏感球泡或堵塞液接界的物质而使电极钝化,会出现斜率降低,发生这种现象应根据污染物质的性质,选择适当溶液清洗,使电极复新。部分污染物质及其对应的清洗剂见表 A.1。

表 A.1 部分污染物质及其对应的清洗剂

污染物	清洗剂
无机金属氧化物	低于 1 mol/L 稀酸
有机油脂类物质	稀洗涤剂(弱碱性)
树脂高分子物质	酒精、丙酮、乙醚
蛋白质血球沉淀物	胃蛋白酶溶液(50 g/L)与 0.1 mol/L 盐酸溶液混合
颜料类物质	稀漂白液、过氧化氢

- g) 电极不能用四氯化碳、三氯乙烯、四氢呋喃等能溶解聚碳酸树脂的清洗液清洗,因为电极外壳是用聚碳酸树脂制成的,其溶解后极易污染敏感玻璃球泡,从而使电极失效。同样也不能用复合电极去测上述溶液。