

电位分析法模块之 任务3 饮用水 pH 的测定

教学任务

- 配制不同 pH 的标准缓冲溶液
- 测量饮用水的 pH

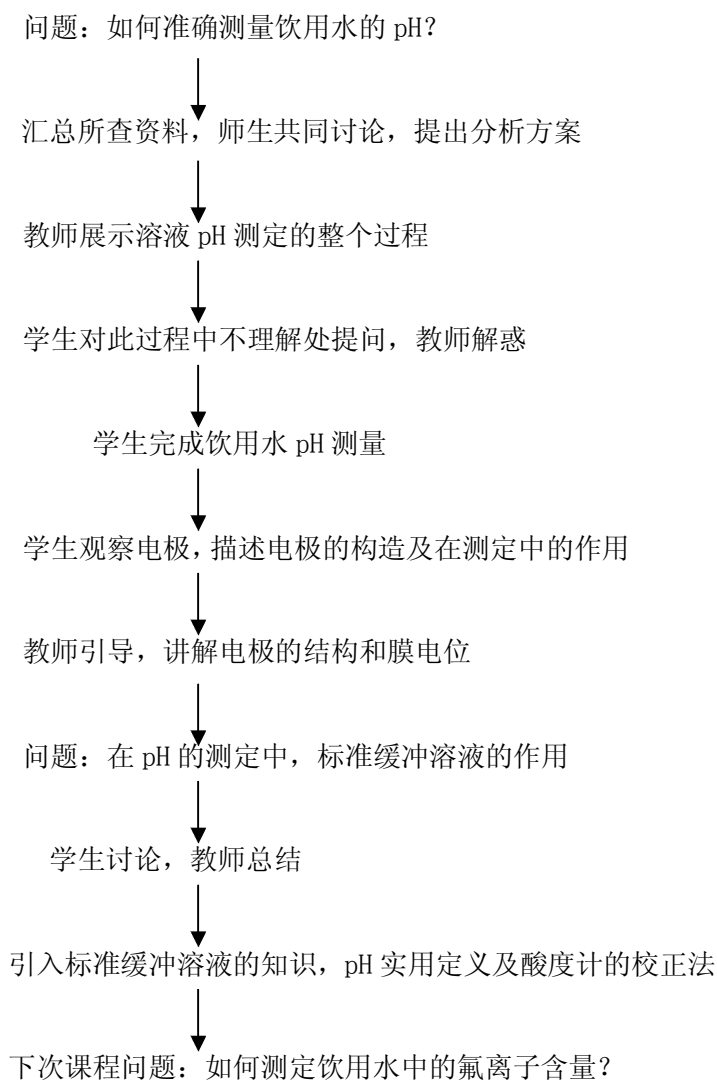
教学方法

- 引探和讲练结合

教学学时

- 每 20 人一个学习组，1 人一台 pH 计，整个任务需 4 学时。

教学设计



课程引入

- 问题：pH 是饮用水的一个重要指标，怎么才能准确测量呢？
(上次课结束后即布置并安排学生在课后查阅资料)
- 学生根据所查资料提出解决方案并进行现场讨论以决定各解决方案的优劣。
(教师可事先准备几种办法以备用，如 pH 试纸法、精密 pH 试纸法、酸碱指示剂法等。)
- 最后教师引出本次课程的教学内容：“采用直接电位法测定饮用水的 pH”

测定过程演示

(本过程教师通过“现场演示”的方式进行教学，目的是让学生掌握整个测定过程，本演示仪器采用 PHSJ-3F 型 pH 计)

- 配制标准缓冲溶液 (pH 分别为 6.86 , 9.18 , 4.00)
- 仪器预热，安装电极和温度传感器，搭建实验装置
- 清洗电极，待仪器稳定后即可进行测定
- 电极插入 pH 为 6.86 的标准缓冲溶液中，振摇均匀，按“校正”钮，进行手动“定位”。调节“▲”或“▼”，将 pH 值调至溶液温度下的 pH。
- 用 pH 试纸测试待测饮用水的酸度，选择最接近待测液 pH 的标准缓冲液进行调节“斜率”
- 电极插入已选择的标准缓冲溶液中，振摇均匀，按“校正”钮，进行手动调“斜率”。调节“▲”或“▼”，将 pH 值调至溶液温度下的 pH。
- 校正完毕后，仪器显示校正系数 K，测定要求 K 值在 90%—100% 之间，否则不能准确测定。
- 电极插入待测饮用水中，按仪器控制面板上的“pH”钮，此时屏幕显示的数值即为待测液的 pH。

学生对测定过程提问、相互讨论与教师解惑

(本过程教师积极“引导”学生对该测定过程不理解之处提问，可事先设计部分问题如①为什么要振摇②电极的清洗等)

学生完成饮用水 pH 测量的实验操作

- 要求每位学生独立完成进样，独立处理数据，合理安排时间。
- 如果校正系数不在 90%—100% 之间，则相互讨论，教师指导
- 废液的处理必须有专门的容器。

电极的结构

(学生观察所用电极，分组讨论，最后由一人讲解电极的构造及其的作用，教师总结)

- 甘汞电极

➤ 构造：甘汞电极有两个玻璃套管，内套管封接一根铂丝，铂丝插入纯汞中，汞下装有甘汞和汞（ $\text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{-Hg}$ ）的糊状物；外套管装入 KCl 溶液，电极下端与待测溶液接触处是熔接陶瓷芯或玻璃砂芯等多孔物质。

➤ 电极电位：（25℃）

$$\varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = \varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^\theta - 0.0592 \lg \alpha_{\text{Cl}^-}$$

➤ 电极内溶液的 Cl^- 活度一定，甘汞电极电位固定。

➤ 使用注意事项：

- ◇ 饱和甘汞电极在使用前应先取下小胶帽。
- ◇ 同时保证饱和 KCl 的液位应与电极支管下端相平，电极底端含有少量晶体。
- ◇ 电极内饱和 KCl 溶液中没有气泡，电极下端的的多孔性物质畅通饱和甘汞电极在使用时要求电极插入液面的位置适中 而且只能在低于80℃的温度下使用。
- ◇ 为避免 Hg^{2+} 和 Cl^- 的干扰可使用双液接型饱和甘汞电极

□ pH 玻璃电极

➤ 构造：软质球状玻璃膜：含 Na_2O 、 CaO 和 SiO_2 ，厚度小于 0.1mm，对 H^+ 选择性响应；

内部溶液：pH 6—7 的膜内缓冲溶液，0.1 mol/L 的 KCl 内参比溶液；内参比电极：

Ag-AgCl 电极。

➤ 膜电位：

膜电位 $\varphi_M = \varphi_{\text{外}}$ (外部试液与外水化层之间)

+ φ_g (外水化层与干玻璃之间)

- $\varphi_{g'}$ (干玻璃与内水化层之间)

- $\varphi_{\text{内}}$ (内水化层与内部试液之间)

设膜内外表面结构相同 ($\varphi_g = \varphi_{g'}$)，即

$$\varphi_{\text{膜}} = \varphi_{\text{外}} - \varphi_{\text{内}} = 0.0592 \lg a_{\text{H}^+(\text{外})} / a_{\text{H}^+(\text{内})}$$

由于内参比溶液的 H^+ 活度 $a_{\text{H}^+(\text{内})}$ 恒定，因此

$$\varphi_{\text{膜}} = K' + 0.0592 \lg a_{\text{H}^+(\text{外})} \quad \text{或} \quad \varphi_{\text{膜}} = K' - 0.0592 \text{pH}_{\text{外}}$$

上式为 pH 值溶液的膜电位表达式或采用玻璃电极进行 pH 测定的理论依据，可以看出，在一定温度下，玻璃电极的膜电位与外部溶液的 pH 值成线性关系。

➤ 电极电位：（25℃）

$$\varphi_{\text{玻璃}} = K - 0.0592 \text{pH}_{\text{试液}}$$

当温度等实验条件一定时， pH 玻璃电极的电极电位与试液的 pH 成线性关系。

➤ 使用注意事项：

- ◇ 使用前在蒸馏水中浸泡 24 小时
- ◇ 检查玻璃球泡是否有裂痕、插线柱是否干燥
- ◇ 检查内参比电极是否浸入内参比溶液中、内参比溶液中是否有气泡
- ◇ 使用前球泡外壁的溶液只能用滤纸吸干，不能擦
- ◇ pH 玻璃电极的使用限制（酸差、钠差）

pH 实用定义及酸度计的校正法

（教师提问：在测定 pH 的过程中，为什么需要标准缓冲液校正仪器？学生可以讨论，可以看书，教师总结）

□ 标准缓冲盐

pH 标准缓冲溶液是具有准确 pH 值的缓冲溶液。是 pH 值测定的基准，故缓冲溶液的配制及 pH 值的确定是至关重要的。通常有七种六类标准缓冲物质，其中常用的是 pH 分别为 6.86，9.18，4.00 的标准缓冲盐。

□ pH 实用定义

测定一标准缓冲溶液 (pH_s) 的电动势 E_s ，然后测定试液 (pH_x) 的电动势 E_x ，则 25°C 时，有：

$$\text{pH}_x = \text{pH}_s + \frac{E_x - E_s}{0.0592}$$

上式即为 pH 实用定义或 pH 标度，其中 pH_s 为已知值，测量出 E_x 、 E_s 即可求出 pH_x 。

□ 酸度计校正法（二点校正法）

- 先用一种接近 pH 为 7 的标准缓冲溶液“定位”；
- 再用另一种接近被测溶液 pH 的标准缓冲溶液调节“斜率”调节器。
- 经校正后的仪器可以直接测量被测试液的 pH。

布置作业：

- 在课后时间，测定百事可乐的 pH

下次课程问题：

- 饮用水中含有适量的氟离子，是对人体有益的，但如果超过标准，则会对人体的骨骼健康产生不利因素，尤其是牙齿，会产生斑釉齿而影响美观，因此控制饮用水中的氟离子含量是非常重要的，那么如何测定氟离子含量呢？