

pH 测量理论

术语 pH 由负对数符号“p”和氢元素符号“H”组成。组合在一起是指氢浓度的负对数值。pH 值是一种用于比较指定温度下溶液相对酸碱度的便捷方法。pH 值 7 表示溶液为中性，因为氢离子和氢氧根离子的浓度相等。当 pH 值低于 7 时，溶液为酸性，因为氢离子的浓度大于氢氧根离子的浓度。随着氢离子浓度的增加和 pH 值的降低，溶液的酸性变强。相反，当 pH 值高于 7 时，溶液为碱性，因为氢氧根离子的浓度大于氢离子的浓度。

pH 电极理论

溶液中氢离子的浓度通过由传感电极、参比电极和 pH 计组成的 pH 测量系统进行测量。当 pH 传感电极与样品接触时，传感膜上产生电位，且该膜电位随 pH 值而变化。该传感电极称为半电池，参比电极额外提供一个不变电位以进行定量比较。复合 pH 电极由一个传感电极和一个内置在同一电极体中的参比电极组成。复合电极提供与半电池系统相同的选择性和响应，但仅可使用和维护一个电极。pH 计作为读出设备，用于计算参比电极和传感电极电位之间的差值（单位为毫伏）。毫伏响应用于计算仪表上显示的 pH 读数。读数之前，应参考已知 pH 标准缓冲液（可追溯到 NIST 标准）进行系统校正。

电极符合能斯特方程： $E = E_o + (2.3 RT/nF) \log aH^+$

E 为传感电极的测量电位， E_o 为参比电极的固定电位， $(2.3 RT/nF)$ 为能斯特因子， $\log aH^+$ 为 pH 值。能斯特因子 $2.3 RT/nF$ 中包含气体定律常数（R）、法拉第常数（F）、开尔文温度（T）和离子电荷（n）。对于 pH，其中 $n = 1$ ，能斯特因子为 $2.3 RT/F$ 。由于 R 和 F 为常数，因此，因子和电极行为取决于温度。

电极响应曲线的斜率为待测离子电极响应的量度值，也就是能斯特因子。当温度为 25℃ 时，理论能斯特斜率为 59.16 mV/pH。Thermo Scientific pH 计将斜率显示为理论值的百分比。例如，对于两点校正，斜率 98.5% 相当于 58.27 mV/pH。pH 计检测 pH 传感球泡信号、参比信号和温度信号，并使用这些值通过 Nernst 方程计算 pH 值。Thermo Scientific™ pH 计内含常用缓冲液的 pH 值与温度值。仪表可识别特定 pH 缓冲液并使用测量温度下正确的缓冲液值进行校正。

pH 温度理论

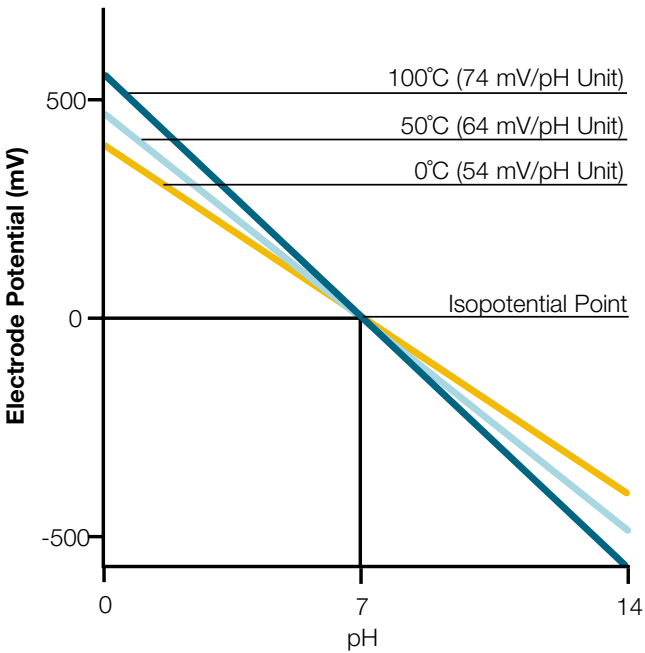
pH 值测量误差的最常见原因是温度。以下原因导致的温度变化会影响 pH 值测量：

- 电极斜率会随着温度变化发生变化。
- 缓冲液和样品 pH 值会随温度发生变化。
- 当 pH 传感电极和参比电极的内部元件随温度变化达到热平衡时，可能发生测量漂移。
- 当 pH 电极和温度探头置于温度变化很大的样品中时，测量值可能发生漂移。这是因为 pH 电极和温度探头的温度响应可能并不相似，样品温度可能不均，导致 pH 电极和温度探头响应环境不同。

电极斜率变化可通过自动温度补偿（ATC）探头或 Thermo Scientific™ Orion™ Triode™ 三合一电极来补偿，后者在电极体中集成了 ATC 探头。pH 计根据 pH 缓冲液的测量温度计算电极斜率。pH 计自动将 pH 缓冲液值转化为缓冲液在该测量温度下的实际 pH 值。

由于缓冲液和样品会因温度变化造成离子浓度平衡改变，因此，它们的 pH 值会随温度发生变化。

pH 电极应使用在不同温度下具有已知 pH 值的缓冲液进行校正。



每个测量样品都是独一无二的，pH 值和温度影响均不确定。因此，pH 计无法将样品 pH 值校正到参考温度。如果可能，请在接近样品温度的情况下校正系统，并始终在每次读数时记录样品温度。

pH 值随温度变化发生变化

25°C下的标称 pH 值	0°C	5°C	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C
1.68	1.67	1.67	1.67	1.68	1.68	1.69	1.71	1.72	1.74	1.77	1.79
4.01	4.00	4.00	4.00	4.00	4.02	4.03	4.06	4.09	4.12	4.16	4.21
6.86	6.98	6.95	6.92	6.87	6.85	6.84	6.83	6.84	6.85	6.86	6.88
7.00	7.11	7.08	7.06	7.01	6.98	6.97	6.96	6.97	7.00	7.03	7.08
9.18	9.46	9.40	9.33	9.23	9.14	9.07	9.01	8.96	8.92	8.89	8.85
10.01	10.32	10.25	10.18	10.06	9.97	9.89	9.83	9.79	9.78	9.78	9.80
12.46	13.47	13.24	13.03	12.64	12.29	11.99	11.73	11.50	11.30	11.13	10.98

pH 电极选择指南

可用电极的类型、所需电极特性以及电极与样品的兼容性都是正确选择 pH 电极的决定因素。以下内容提供了为您的应用选择最佳 pH 电极所需的信息。pH 电极有玻璃或环氧树脂壳体之分，并提供其他诸如填充类型、参比、液交界以及接头等各种类型以适合您的应用。选择 pH 电极时，其他需要考虑的因素包括：

- 参比液交界应在各种样品条件下提供稳定且可重复的读数。Thermo Scientific™ 电极包含多种可供选择的参比液交界和填充液，旨在为所有样品类型提供快速可靠的读数。含 Thermo Scientific™ Sure-Flow™ 参比液交界的电极适用于各种样品，包括污垢、胶体、污泥和粘性材料等难处理样品。
- 电极填充液不能干扰电极测量。双液交界参比电极可防止银离子与样品接触，这一点在测量含银络合剂的样品（如 TRIS 缓冲液、蛋白质或硫化物）时非常关键。可再填充 Thermo Scientific™ Orion™ ROSS Ultra™ 和 Thermo Scientific™ Orion™ ROSS™ 电极不含银，允许操作人员更改外部填充液。当常规填充液含干扰待测样品或与待测样品发生反应的离子时，这一特点在测量时非常有用。
- 填充液应能自由流动，不受样品污染或堵塞液交界。许多 Thermo Scientific pH 电极采用 Sure-Flow 参比液交界，可以通过为样品提供恒定的填充液流速来提高电极性能。恒定的流速可产生稳定的参比电位，从而实现更快的响应和更好

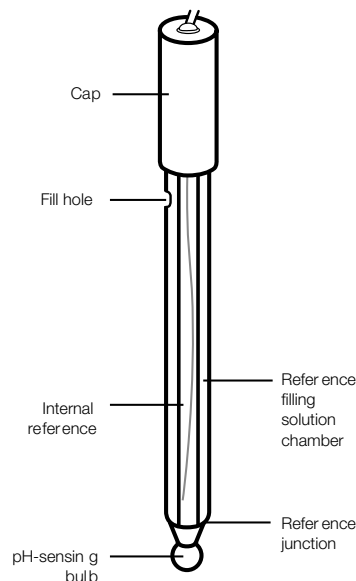


图 1– 典型的 pH 电极组件

的稳定性。此外，可通过按压电极后盖冲洗参比电极，便于清洗和重新填充电极。Thermo Scientific™ AquaPro™ pH 电极采用高性能聚合物，可将银内参与样品隔离。这些低维护 pH 电极采用开放式液交界设计，即使用于含污垢或粘性样品也能提供快速响应。

Thermo Scientific pH 电极系列

ROSS Ultra pH 电极

首屈一指。该 pH 电极可提供最快响应速度、最高准确度和最佳重现性 - 此外，还可以获得 18 个月（凝胶填充型）或 24 个月（液体填充型）保修。

ROSS Ultra Triode™ pH/ATC 电极

该电极包含一个内置温度传感器，可通过一个电极来测量 pH 值和温度，最大限度地减少了所需样品量。

ROSS pH 电极

无论样品温度或组分如何，均可提供精确的 pH 测量结果，具有难以匹敌的稳定性、可靠性和快速响应。

ROSS Micro pH 电极

可使用 384 孔板，测量低至 15 μ L 的样品。与 Thermo Scientific™ Orion™ Versa Star™ LogR™ 仪表结合使用，利用 LogR 技术进行 pH 和温度测量。

No Cal pH 电极

世界上第一个不需要校正的 pH 电极。如果正确储存和维护，No Cal pH 电极可在一年内维持 0.1 pH 单位的校正精度。

AquaPro™ 专业 pH 电极

低维护、抗堵塞的双液接界电极，使用寿命长，响应速度快。

标准 Ag/AgCl pH 电极

该电极种类繁多且品质优良，广泛适用于各种应用。包括用于独特或具有挑战性 pH 测量的专用 pH 电极。

绿色环保 pH 电极

这些环保电极不含铅、汞或其他有害物质，电极处理非常轻松，符合有害物质限制 (RoHS) 的所有要求。

微量 Ag/AgCl pH 电极

该 pH 电极可使用 384 孔板测量低至 0.5 μ L 的样品。

双液接界 pH 电极

隔离的 Ag/AgCl 参比系统可防止银与样品接触，尤其适用于测量 TRIS 缓冲液、硫化物和蛋白质样品。

经济型 pH 电极

性能优良、价格实惠、耐用且维护成本低的凝胶填充 pH 电极。

ATC 探头

自动温度补偿探头用于测量样品温度并根据测量温度校正电极斜率来调整 pH 测量值。

pH 电极特性及分类

pH 电极头类型

标准规格

12 mm 电极直径，适用于各种样品体积



耐用型球泡

当需要使用玻璃电极时，耐用型 pH 传感球泡可防止破损



半微量

6-8 mm 电极直径，适用于低至 200 μL 的样品量



矛形尖头

用于刺穿固体或半固体样品，测量小体积样品



微量

1-5 mm 电极直径，适用于低至 0.5 μL 的样品量以及 384 孔板



平头

用于测量固体或凝胶样品表面，也可测量小体积样品



pH 电极材料

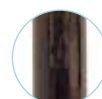
玻璃电极

- 几乎兼容所有样品，包括有机溶剂



环氧树脂电极

- 非常坚固和耐用，可防止破损



pH 电极液接界

Sure-Flow pH 电极、套管和激光钻孔（开口式）

- 用于污垢较多、难处理样品的最佳液接界
- 液接界不会堵塞且易于清洁
- 尤其适用于稠厚样品或粘性样品，兼容所有样品类型



陶瓷和玻璃毛细管

- 适用于常规实验室或现场使用的更佳液接界
- 高品质液接界，经久耐用
- 适用于大多数应用和样品



砂芯和玻璃纤维

- 用于常规实验室或现场使用的良好液接界
- 与坚固环氧树脂电极结合使用的液接界
- 尤其适用于水性样品



pH 电极填充类型

可再填充

- 易于维护，需使用填充液
- 需要定期填充和排空
- 预期使用寿命长
- pH 精度 0.01-0.02
- 最佳响应时间



聚合物填充（密封）

- 低维护，无需填充液
- 参比密封
- 易于使用，适用于大多数应用
- 精度 0.02 pH
- 更好的响应时间



凝胶填充（密封）

- 低维护，无需填充液
- 参比密封
- 常规应用，易于使用
- pH 精度 0.05-0.1
- 良好的响应时间



pH 电极参比系统

ROSS 参比系统

- 精度 0.01 pH
- 最佳测量响应时间
- TRIS、蛋白质和硫化物样品的理想选择
- 各种电极主体和类型
- 可再填充或凝胶设计
- 最佳温度响应

双液接界 Ag/AgCl 参比系统

- 精度 0.02 pH
- 较好的测量响应时间
- TRIS、蛋白质和硫化物样品的理想选择
- 各种电极主体和类型

- 可再填充、聚合物或凝胶设计
- 良好的温度响应

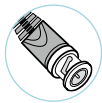
单液接界 Ag/AgCl 参比系统

- pH 精度 0.02-0.1
- 良好的测量响应时间
- 日常使用的通用目的
- 各种电极主体和类型
- 可再填充或凝胶设计
- 良好的温度响应

pH 电极头类型

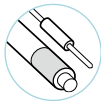
防水 BNC

兼容所有具有 BNC 输入的 pH 计。确保防水且与 Thermo Scientific™ Orion Star™ A 系列 pH 计安全连接。



U.S. 标准

兼容具有美国标准输入的旧式仪表。



Pin 针

兼容具有参比半电池输入的仪表。



螺帽

可以使用单独的电缆连接到各种仪表输入端。



BNC

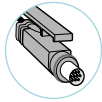
兼容所有具有 BNC 输入的 pH 计。



自动温度补偿（ATC）探头接头

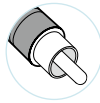
MiniDIN

兼容 Orion Star A、Orion™ Dual Star™ 和 Orion Versa Star Pro 测量仪以及具有 8 针 MiniDIN ATC 输入的 pH 计。



RCA

兼容具有 RCA 输入的 pH 计。



ATC 探头订购信息

描述	货号
环氧树脂 ATC 探头，MiniDIN	927005MD
玻璃 ATC 探头，MiniDIN	927006MD
不锈钢 ATC 探头，MiniDIN	927007MD
微型 ATC 探头，含 1 mm x 38 mm 不锈钢尖头，MiniDIN	928007MD

适配器线缆订购信息

描述	货号
连接 LEMO 微量仪表与 BNC pH 电极的适配器	090035
连接 BNC 仪表与螺旋盖 pH 电极的线缆	91CBNC

根据样品类型推荐 pH 电极

根据样品类型推荐 pH 电极

样品类型	推荐电极特性
生物 / 制药 – TRIS 缓冲液、蛋白质、酶	ROSS 或双液接界 Ag/AgCl 参比体系（样品不与银接触）
教学 / 学生使用	环氧树脂电极体，经久耐用
乳剂—食品、化妆品、油	Sure-Flow 或开放式液接界，防止电极堵塞
乳剂—石油产品、油漆	玻璃电极，避免样品损坏，采用 Sure-Flow 或开放液接界，防止电极堵塞
平坦表面 – 奶酪、肉类、琼脂	平头，ROSS 或双液接界 Ag/AgCl 参比体系（样品不与银接触）
平坦表面 – 纸	平头
通用 – 大多数样品类型	所有电极均适用于通用测量
恶劣的测量环境 – 现场或工厂使用，频繁使用	环氧树脂电极经久耐用，聚合物或凝胶填充，易于维护
高离子强度 – 酸、碱、盐，pH > 12 或 pH < 2	Sure-Flow 或开放式液接界，可更好地与样品接触并提高稳定性
高温	ROSS 参比系统提供更长的使用寿命，和 / 或含快速流动液接界，做到快速响应
氟化氢 样品	坚固或耐用玻璃球泡和双液接界，可保护参比系统
大体积样品 - 高烧瓶	适合容器规格的长体电极
低离子强度 - 经处理污水、去离子水、蒸馏水	可再填充电极，更好地与样品接触并进行更稳定的测量
非水性 – 溶剂、醇类	玻璃电极可防止样品损坏，Sure-Flow 液接界可实现更好的样品接触，获得更稳定的测量结果
半固体 – 水果、肉类、奶酪	矛形尖头（用于刺穿样品）和 ROSS 或双液接界 Ag/AgCl 参比系统
小体积样品 – 微孔板	适合容器的小直径电极
小体积样品 –NMR 管	适合容器的小直径电极
小体积样品 – 试管、小烧瓶和烧杯	适合容器的小直径电极
小体积样品 –TRIS 缓冲液、蛋白质、硫化物	适合容器的小直径电极，以及 ROSS 或双液接界 Ag/AgCl 参比体系
滴定分析	Sure-Flow 或套管式液接界可更好地与样品接触并提高测量稳定性
粘性液体 – 泥浆、悬浮固体污泥	Sure-Flow 或开放式液接界，防止电极堵塞
水 – 酸雨、锅炉给水、蒸馏水、雨水、井水	ROSS 或双液接界 Ag/AgCl 参比系统，可重新填充以更好地与样品接触
水 – 饮用水、自来水	环氧树脂电极，经久耐用
水 – 废水、海水	ROSS 或双液接界 Ag/AgCl 参比体系，环氧树脂电极体，经久耐用

根据样品类型推荐 pH 电极货号

	ROSS Ultra	ROSS	AquaPro	标准 Ag/ AgCl	环保型	微量 Ag/ AgCl	双液交界 (非ROSS)	经济型
生物 / 制药 –TRIS 缓冲液、蛋白质、酶	8102BNUWP, 8107BNUMD 8156BNUWP, 8157BNUMD 8302BNUMD, 8107BNURCA, 8157BNURCA 和 8302BNURCA	8102BN, 8104BN 815600, 8165BNWP 8172BNWP	9104APWP 9107APMD 9156APWP	9165BNWP, 9172BNWP	GD9106BNWP GD9156BNWP	9110DJWP	9102DJWP 9156DJWP	
教学 / 学生使用	8107BNUMD, 8156BNUWP 8157BNUMD, 8107BNURCA, 8157BNURCA	815600, 8165BNWP	9107APMD 9156APWP	9107BNMD, 9156BNWP, 9157BNMD	GD9106BNWP		9156DJWP	9106BNWP
乳剂—食品、化妆品、油		8165BNWP 8172BNWP	9104APWP 9107APMD	9165BNWP, 9172BNWP		9110DJWP		
乳剂—石油产品、油漆		8172BNWP	9104APWP	9172BNWP				
平坦表面 – 奶酪、肉类、琼脂	8135BNUWP	8135BN	9135APWP					
平坦表面 – 纸	8135BNUWP	8135BN	9135APWP					913600
通用 – 大多数样品类型	8102BNUWP, 8107BNUMD 8156BNUWP, 8157BNUMD 8302BNUMD, 8107BNURCA, 8157BNURCA 和 8302BNURCA	8102BN, 8104BN 815600, 8165BNWP 8172BNWP	9104APWP 9107APMD 9156APWP	9102BNWP, 9107BNMD, 9156BNWP, 9157BNMD	GD9106BNWP GS9156BNWP GD9156BNWP	9110DJWP	9102DJWP 9156DJWP	9106BNWP
恶劣的测量环境 – 现场或工厂使用, 频繁使用	8107BNUMD, 8107BNURCA		9107APMD 9156APWP	9107BNMD	GD9106BNWP		9156DJWP	9106BNWP
高离子强度 – 酸、碱、盐, pH > 12 或 pH < 2		8165BNWP 8172BNWP	9104APWP 9107APMD	9165BNWP 9172BNWP				
高温	8157BNUMD, 8102BNUWP, 8103BNUWP	8165BNWP, 8172BNWP		9165BNWP, 9172BNWP				
氟化氢样品	8302BNUMD	8172BNWP, 8104BN	9104APWP					
大体积样品 – 高烧瓶								912600

根据样品类型推荐 pH 电极货号

	ROSS Ultra	ROSS	AquaPro	标准 Ag/AgCl 环保型	微量 Ag/AgCl	双液接界	经济型
低离子强度 – 经处理污水、去离子水、蒸馏水	8102BNUWP、 8156BNUWP 8157BNUMD、 8302BNUMD、 8157BNURCA 和 8302BNURCA	8102BN, 815600 8165BNWP 8172BNWP		9165BNWP, 9172BNWP	GS9156BNWP GD9156BNWP	9102DJWP	
非水性 – 溶剂、醇类		8172BNWP		9172BNWP			
半固体 – 水果、肉类、奶酪		8163BNWP				9120APWP	
小体积样品 – 微孔板		8220BNWP			9810BN		
小体积样品 –NMR 管					9826BN		
小体积样品 – 试管、小烧瓶和烧杯	8103BNUWP, 8115BNUWP	8103BN, 8115BN 8175BNWP	9103APWP 9115APWP	9103BNWP	9810BN, 9826BN	9110DJWP	911600, 912600
小体积样品 –TRIS 缓冲液、蛋白质、硫化物	8103BNUWP, 8115BNUWP	8103BN, 8115BN 8175BNWP	9103APWP 9115APWP			9110DJWP	
滴定分析		8162SC, 8172BNWP, 8165BNWP					
粘性液体 – 泥浆、悬浮固体污泥		8165BNWP 8172BNWP	9104APWP 9107APMD	9165BNWP, 9172BNWP			
水 – 酸雨、锅炉给水、蒸馏水、雨水、井水	8102BNUWP、 8156BNUWP、 8157BNUMD、 8302BNUMD、 8157BNURCA 和 8302BNURCA	8102BN, 815600、 8165BNWP、 8172BNWP		9165BNWP, 9172BNWP	GS9156BNWP GD9156BNWP	9102DJWP	
水 – 饮用水、自来水	8156BNUWP、 8157BNUMD、 8157BNURCA	815600, 8165BNWP	9107APMD 9156APWP	9156BNWP, 9165BNWP	GD9106BNWP	9156DJWP	9106BNWP
水 – 废水、海水	8156BNUWP、 8157BNUMD、 8157BNURCA 和 8302BNURCA	815600, 8165BNWP	9107APMD 9156APWP	9165BNWP	GD9156BNWP	9156DJWP	

pH 电极汇总表

电极系列	pH 精密度	温度范围	电极体材质	自动温度补偿 (ATC)	填充液货号	特殊特性	货号
ROSS ultra							
	0.01	0-100℃	玻璃		810007		8102BNUWP
	0.01	0-100℃	玻璃		810007	半微量	8103BNUWP
	0.01	0-100℃	玻璃		810007	耐用型球泡	8104BNUWP
	0.01	0-80℃	环氧树脂	是	不适用 (凝胶)	pH/ATC 三合一	8107BNUMD, 8107BNUURCA
	0.01	0-100℃	环氧树脂		810007	半微量	8115BNUWP
	0.01	0-100℃	环氧树脂		810007		8156BNUWP
	0.01	0-100℃	环氧树脂	是	810007	pH/ATC 三合一	8157BNUMD, 8157BNUURCA
	0.01	0-100℃	玻璃	是	810007	pH/ATC 三合一	8302BNUMD, 8302BNUURCA
ROSS							
	0.01	0-100℃	玻璃		810007		8102BN
	0.01	0-100℃	玻璃		810007	半微量	8103BN
	0.01	0-100℃	玻璃		810007	耐用型球泡	8104BN
	0.01	0-100℃	环氧树脂		810007	半微量	8115BN
	0.01	0-100℃	环氧树脂		810007		8135BN
	0.01	0-100℃	环氧树脂		810007	平头	815600
	0.01	0-100℃	玻璃		810007	矛形尖头	8163BNWP
ROSS Sure-Flow 和微量							
	0.01	0-100℃	环氧树脂		810007	Sure-Flow	8165BNWP
	0.01	0-100℃	玻璃		810007	Sure-Flow	8172BNWP
	0.01	0-100℃	环氧树脂		810007	半微量 Sure-Flow	8175BNWP
	0.01	0-100℃	玻璃		810007	微量, 3 x 40 mm 尖头	8220BNWP
No Cal							
	0.1	0-100℃	环氧树脂		510011	校正后可保持稳定 1 年, pH/ATC	5107BNMD
AquaPro							
	0.02	0-60℃	玻璃		910008-WA	可更换矛型尖头	9121APWP
	0.02	0-60℃	玻璃		不适用 (聚合物)	耐用型球泡	9104APWP
	0.02	0-60℃	环氧树脂	是	不适用 (聚合物)	pH/ATC 三合一	9107APMD
	0.02	0-60℃	环氧树脂		不适用 (聚合物)	平头	9135APWP
	0.02	0-60℃	环氧树脂		不适用 (聚合物)		9156APWP



ROSS Ultra 三极管



ROSS



ROSS Sure-Flow



ROSS 微量

不要在最大温度范围内进行长时间测量。

Thermo Scientific pH 电极汇总表（续）

电极系列	pH 精密度	温度范围	电极类型	自动温度补偿 (ATC)	填充液货号	特殊特性	货号
标准 Ag/AgCl							
	0.02	0-90℃	玻璃		900011		9102BNWP
	0.02	0-90℃	玻璃		900011	半微量	9103BNWP
	0.02	0-90℃	玻璃		900011	耐用型球泡	9104BNWP
	0.02	0-80℃	环氧树脂	是	凝胶	pH/ATC 三合一	9107BNMD
	0.02	0-90℃	环氧树脂		900011		9156BNWP
	0.02	0-90℃	环氧树脂	是	900011	pH/ATC 三合一	9157BNMD
	0.02	0-90℃	环氧树脂		900011	低电阻	9157BN
	0.02	0-90℃	玻璃		900011	矛形尖头	9163SC
	0.02	0-100℃	环氧树脂		900011	Sure-Flow	9165BNWP
	0.02	0-100℃	玻璃		900011	Sure-Flow	9172BNWP
环保型							
	0.05	0-90℃	环氧树脂		凝胶		GS9106BNWP
	0.02	0-90℃	环氧树脂		900011		GS9156BNWP
	0.02	0-90℃	环氧树脂		凝胶	双液接界	GD9106BNWP
	0.02	0-90℃	环氧树脂		910008-WA	双液接界	GD9156BNWP



单液接 通用型



单液接 凝胶三合一



Sure-Flow



双液接 半微量

不得在最大温度范围内进行长时间测量。

pH 电极操作指南

pH 电极准备

以下是大多数 pH 电极的一般准备程序。某些电极的特定准备程序需参阅电极用户指南或说明书。

1. 从电极 pH 传感球泡上取下保护盖、套管或容器瓶并妥善保存以备使用。如果电极 pH 传感球泡外置一个储存瓶，在从储存瓶中取出电极之前应先拧下储存瓶的瓶盖。
2. 使用蒸馏水冲洗，清除电极外部包被的所有盐沉积物。
3. 如果为可再填充电极，则应打开填充孔并填充适当的填充液至电极中。为保持足够的流速，填充液液位必须始终高于参比液接界液位，并至少高出样品液位 1 英寸。使用电极时，填充孔应打开。
4. 轻甩电极（类似于医用体温计），去除电极内部可能存在的气泡。
5. 将电极浸泡在 ROSS pH 电极储存液（货号 810001）中或 Orion pH 电极储存液（货号 910001）中至少 30 分钟。推荐使用 ROSS 储存液来增强电极性能。
6. 将电极连接到仪表。
7. 选择至少两种 pH 标准缓冲液，在 pH 电极校正时使用，pH 跨度应能够囊括待测样品的 pH 值。



Thermo Scientific pH 电极缓冲液和储存液

描述	货号
ROSS pH 电极储存液，475 mL/ 瓶	810001
ROSS 多合一 pH 缓冲液工具包，包括 475 mL 的 4.01、7.00 和 10.01 缓冲液各一瓶，一瓶 475 mL 的 ROSS pH 电极储存液，一瓶 60 mL 的 pH 电极清洗液和一个电极储存瓶。	810199
多合一 pH 缓冲液工具包，包括 475 mL 的 4.01、7.00 和 10.01 缓冲液各一瓶，一瓶 475 mL 的标准 pH 电极储存液和一个电极储存瓶	910199
pH 1.68 缓冲液，475 mL/ 瓶	910168
pH 1.68 缓冲液，5 x 60 mL/ 瓶	9116860
pH 4.01 缓冲液，475 mL/ 瓶	910104
pH 4.01 缓冲液，5 x 60 mL/ 瓶	910460
pH 4.01 缓冲液，25 x 15 mL 缓冲液袋	910425
pH 5.00 缓冲液，475 mL	910105
pH 6.86 缓冲液，475 mL/ 瓶	910686
pH 6.86 缓冲液，5 x 60 mL/ 瓶	916860
pH 7.00 缓冲液，475 mL/ 瓶	910107
pH 7.00 缓冲液，5 x 60 mL/ 瓶	910760
pH 7.00 缓冲液，25 x 15 mL 缓冲液袋	910725
pH 9.18 缓冲液，475 mL/ 瓶	910918
pH 9.18 缓冲液，5 x 60 mL/ 瓶	9191860
pH 10.01 缓冲液，475 mL/ 瓶	910110
pH 10.01 缓冲液，5 x 60 mL/ 瓶	911060
pH 10.01 缓冲液，25 x 15 mL 缓冲液袋	911025-WA
pH 12.46 缓冲液，475 mL/ 瓶	910112
pH 12.46 缓冲液，5 x 60 mL/ 瓶	911260-WA
标准 pH 电极储备液，475 mL/ 瓶	910001
纯水 pH/ISA 低离子强度调节剂，5 x 60 mL	700003
纯水 pH 4.10 缓冲液 B，用于低离子强度样品，4 x 475 mL	700402
纯水 pH 6.97 缓冲液 A，用于低离子强度样品，4 x 475 mL	700702
纯水 pH 9.15 缓冲液 C，用于低离子强度样品，4 x 475 mL	700902



pH 电极校正

校正建议

- 1. 始终将新鲜 pH 缓冲液倒入干净烧杯中进行校正。选择 pH 值相差 1-4 个单位的缓冲液。
- 2. 每日至少执行两次缓冲液校正并检查电极斜率。斜率应为 92%-102% (54.43-60.34 mV/pH) 。
- 3. 如果为可再填充电极，校正期间应打开填充孔以确保填充液均匀流动。电极内部的填充液液位必须至少比缓冲液液位高出一英寸。
- 4. 当电极浸入缓冲液中时，缓冲液液位必须高于 pH 电极液界面。
- 5. 更换缓冲液时，应先用蒸馏水冲洗电极，然后用欲更换缓冲液冲洗电极。为减少极化可能导致的测量误差，应避免摩擦或擦拭电极传感球。使用无绒纸巾轻轻吸干多余水分。

使用 Thermo Scientific™ Orion Star 搅拌器探头（货号 096019）或磁力搅拌器和搅拌棒，以中等、均匀的速度搅拌缓冲液和样品。搅拌器探头可与 Orion Star A、Dual Star 和 Versa Star Pro 台式仪表结合使用。

- 1. 如果使用磁力搅拌器，请在搅拌器和烧杯之间放置一块绝缘材料（如聚苯乙烯泡沫或纸板），以防热量传递到样品，导致测量误差。
- 2. 小心处理微量 pH 电极。切勿将 pH 传感球泡和电极体与样品容器的底部或容器壁接触。

三种标准缓冲液校正程序

建议使用本程序进行精确测量。有关如何使用仪表执行 pH 校正的详细说明，请参阅仪表用户指南。

- 1. 验证 pH 电极是否已完成准备并将电极连接至仪表。
- 2. 选择三种 pH 标准缓冲液，标准缓冲液的 pH 值跨度应能够囊括待测样品的 pH 值。建议一种缓冲液接近电极等电位点（pH 7），一种接近待测样品 pH 值，另一种与之相差 4 个 pH 单位以上（例如，pH 4 和 pH 10）。pH 缓冲液应与样品温度相同。如果缓冲液和样品处于不同温度，建议进行温度补偿。

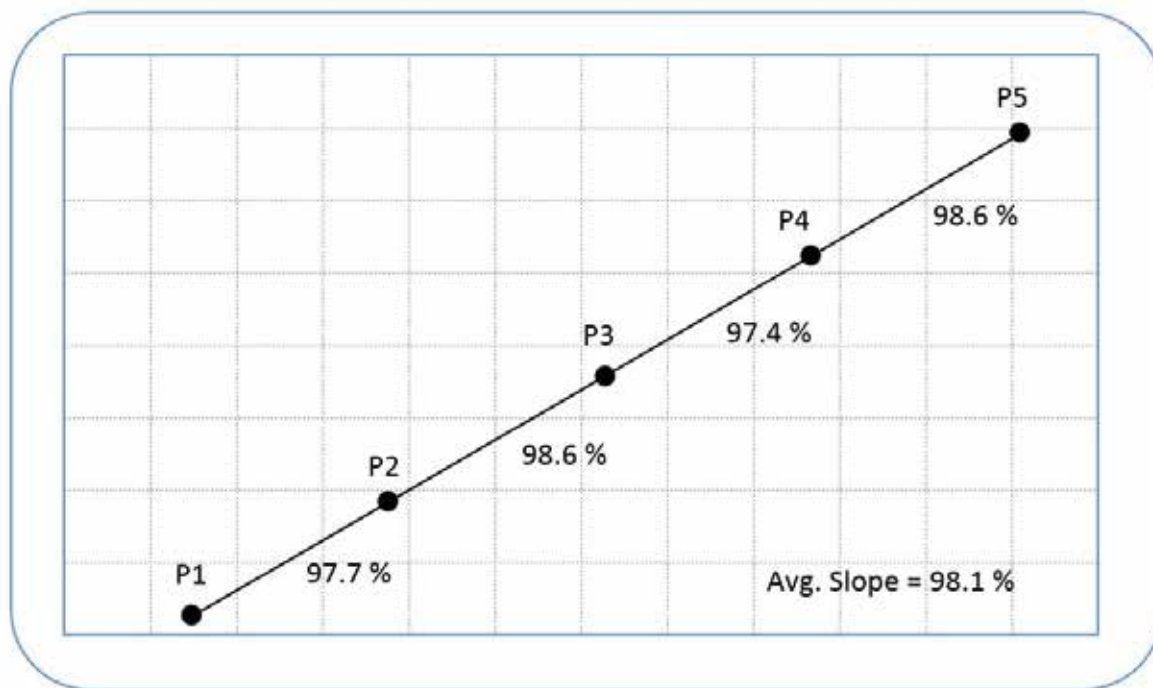
不同温度下标准缓冲液的 pH 值

25°C 下的标称 pH 值	0°C	5°C	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C
1.68	1.67	1.67	1.67	1.68	1.68	1.69	1.71	1.72	1.74	1.77	1.79
4.01	4.00	4.00	4.00	4.00	4.02	4.03	4.06	4.09	4.12	4.16	4.21
6.86	6.98	6.95	6.92	6.87	6.85	6.84	6.83	6.84	6.85	6.86	6.88
7.00	7.11	7.08	7.06	7.01	6.98	6.97	6.96	6.97	7.00	7.03	7.08
9.18	9.46	9.40	9.33	9.23	9.14	9.07	9.01	8.96	8.92	8.89	8.85
10.01	10.32	10.25	10.18	10.06	9.97	9.89	9.83	9.79	9.78	9.78	9.80
12.46	13.47	13.24	13.03	12.64	12.29	11.99	11.73	11.50	11.30	11.13	10.98

pH 电极校正（续）

1. 将约 30 mL 的每种 pH 标准液倒入 50 mL 烧杯中，并立即进行校正。
2. 使用仪表开始校正。
3. 使用去离子水冲洗电极，并使用无绒纸巾轻轻吸干多余液滴。
4. 将电极置于第一种缓冲液中，使电极尖端和液接界完全浸入缓冲液中，并以适度、均匀的速度搅拌缓冲液。
5. 当读数稳定时，使用仪表上的自动缓冲液识别功能接受缓冲液值或手动输入该测量温度下的 pH 缓冲液值。第 16 页上的表格提供了 Orion 缓冲液在不同温度下的 pH 值。
6. 使用去离子水冲洗电极，并使用无绒纸巾轻轻吸干多余液滴。
7. 将电极置于第二种缓冲液中，使电极尖端和液接界完全浸入缓冲液中，并以适度、均匀的速度搅拌缓冲液。
8. 当读数稳定时，使用仪表上的自动缓冲液识别功能接受缓冲液值或手动输入该测量温度下的 pH 缓冲液值。使用去离子水冲洗电极，并使用无绒纸巾轻轻吸干多余液滴。
9. 将电极置于第三种缓冲液中，使电极尖端和液接界完全浸入缓冲液中，并以适度、均匀的速度搅拌缓冲液。
10. 当读数稳定时，使用仪表上的自动缓冲液识别功能接受缓冲液 pH 值或手动输入该测量温度下的 pH 缓冲液值。
11. 仪表斜率应显示为 92%-102% 或 54-60 mV/pH，具体取决于 pH 计。有关如何显示校正信息的详细信息，请参阅仪表用户指南。

pH 校正图



pH 电极测量

USP <791> 测量要求和建议

Orion™ pH 计、电极和溶液是高质量 pH 测量方法的一部分，旨在帮助符合 USP <791> pH 测量要求。Orion pH 计、电极和缓冲液提供高监管实验室通常需要的功能。

USP <791>	一般建议 *
测温设备：± 1℃	根据 NIST 可追溯温度计进行验证
校正缓冲液：2 最低	（美标缓冲液套装） 使用 pH 4.01、7.00 和 10.01 缓冲液进行 3 点校正，或 使用 pH 1.68、4.01、7.00、10.01 和 12.46 缓冲液进行 5 点校正
斜率指南值：90-105 %	校正完成后，仪表屏幕上显示斜率。仪表校正日志中也会显示斜率
补偿指南：± 30 mV	补偿值可通过仪表计算，也可以使用 pH 7 缓冲液测量，或由分析人员计算获得
验证要求：± 0.05 pH	分析 pH 6.86 缓冲液 将结果与第 5 页底部的温度缓冲液值表进行对比

* 按照 USP <791> 标准执行测量时，请参考您的内部质量或监管小组制定的 SOP。
Thermo Scientific Orion 系统规定斜率为 92-102%，补偿值为 ± 59 mV。

常规 pH 测量建议

- 每日至少执行两次标准液校正并检查电极斜率。斜率应为 92%-102%。
- 除另有说明外，只能在可再填充 pH 电极中使用推荐的填充液。pH 电极汇总表显示了推荐用于 Thermo Scientific pH 电极的填充液。
- 如果为可再填充电极，测量期间应打开填充孔以确保填充液均匀流动。电极内部的填充液液位必须至少比样品液位高出一英寸。
- 当电极浸入样品中时，样品液位必须高于 pH 电极参比液接界。
- 两次测量之间，应先用蒸馏水冲洗电极，然后用另外一种待测溶液冲洗电极。为减少极化可能导致的测量误差，应避免摩擦或擦拭电极传感球泡。使用无绒纸巾轻轻吸干多余水分。
- 使用 Orion Star 系列搅拌器探头（货号 096019）或磁力搅拌器和搅拌棒，以中等、均匀的速度搅拌缓冲液和样品。搅拌器探头可与 Orion Star A、Dual Star 和 Versa Star Pro 台式仪表结合使用。
- 如果使用磁力搅拌器，请在磁力搅拌器和烧杯之间放置一块绝缘材料（如聚苯乙烯泡沫或纸板），防止热量传递到样品，导致测量误差。
- 如果为可再填充电极并且用于测量污浊或粘稠样品，或者电极响应变得缓慢，请完全清空电极并将参比液接界置于温水流以下。清空电极中的填充液，填充新鲜填充液。如需更彻底的清洁，请参阅 pH 电极清洗程序部分。
- 平头电极可用于潮湿表面或液体样品。
- 小心处理微量 pH 电极。切勿将 pH 传感球泡和电极体与样品容器的底部或容器壁接触。

样品要求

环氧树脂电极应仅用于水溶液。

玻璃电极可用于非水溶液和含有机溶剂的溶液。样品中必须至少含有 20% 的水才能获得最佳测量结果。

ROSS Ultra 和 ROSS 电极的一个优势是可以根据样品要求改变填充液组分。ROSS 电极填充液（货号 810007）为 3 M KCl。如果在非水溶液或含有有机溶剂的溶液中使用 ROSS Ultra 或 ROSS 电极时出现大量漂移，请在电极中加入 KCl 的饱和甲醇和水混合物。甲醇与水的比例应与样品组成相似。如果溶液在存在氯离子时产生沉淀，请在 ROSS Ultra 或 ROSS 电极中填充 10% KNO₃（货号 900003）。

标准 Ag/AgCl 电极、微量 Ag/AgCl 电极和经济型电极中的单液接界银 / 氯化银参比体系，其可在含银络合剂或结合剂（如 TRIS 缓冲液、蛋白质和硫化物）的溶液中发生堵塞。测量这类溶液时可能需要经常清洗电极，从而缩短了电极使用寿命。为了更好地测量这些溶液中的 pH 值，请使用 ROSS Ultra 电极、ROSS 电极、AquaPro 电极或双液接界电极。蛋白质会因包被在 pH 传感球泡表面而额外带来其他问题，因此，测量蛋白质样品时应格外小心以保持电极清洁。建议定期使用 Orion pH 电极清洗液 A 去除蛋白质。有关其他详细信息，参见第 15 页。

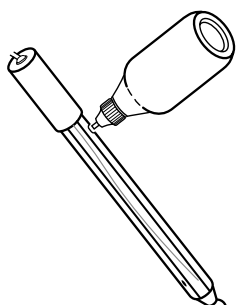
pH 测量程序

1. 验证 pH 电极是否已正确准备和校正。如果为可再填充电极，请确保填充孔已打开且填充液液位至少比样品液位高 1 英寸。
2. 使用蒸馏水冲洗电极，并用无绒纸巾吸干多余水分。
3. 将电极置于样品中。使用 Thermo Scientific 搅拌器探头或磁力搅拌器和干净的搅拌棒以中等、均匀的速度搅拌样品。
4. 测量稳定后，记录样品 pH 值和温度。



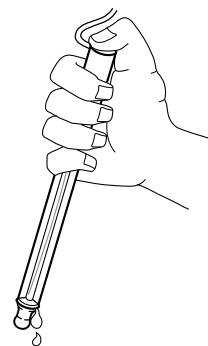
pH 电极维护

1. 每周检查 pH 电极是否有划痕、裂纹、盐晶体堆积或膜 / 液接界沉积物。
2. 使用蒸馏水冲洗堆积的盐分。将电极浸泡在 0.1 M HCl 或 0.1 M HNO₃ 溶液中 15 分钟，或将电极浸泡在 0.1 M KCl 溶液中加热至 55°C 15 分钟，去除膜 / 液接界沉积物。如果电极变脏、堵塞或覆盖其他组分，请参阅 pH 电极清洗程序部分，了解更彻底的电极清洗程序。
3. 如果使用可再填充电极，请排空参比室并使用蒸馏水冲洗，直到电极内部盐晶体堆积物完全清除。然后，使用新鲜填充液冲洗电极，然后用新鲜填充液填充参比室。
4. 将电极浸泡在 ROSS pH 电极储存液（货号 810001）或 Orion pH 电极储存液（货号 910001）中 1-2 小时。推荐使用 ROSS pH 电极储存液增强电极性能。



可再填充 pH 电极填充和排空

若要填充电极，请将滴液帽安装到填充液瓶上，然后将滴液帽竖起来。将滴液嘴插入电极填充孔，并将填充液添加到填充孔中。如果使用 Sure-Flow 电极，则按压电极帽，使几滴填充液从电极中



流出，然后松开电极帽，重置 Sure-Flow 液接界。再次按压并松开电极帽，直到液接界返回至原始位置，然后将填充液添加到填充孔中。对于大多数电极的排空，请将无绒纸巾或移液器插入填充孔并清空填充液。如果使用移液管，不要将移液管插入电极位置太深，切勿使移液吸头碰触玻璃内管。

若要排空 Sure-Flow pH 电极，请确保填充孔已打开，在电极下方放置一个废液烧杯并按压电极帽以排出所有填充液。填充液从靠近传感球泡的地方流出 Sure-Flow 液接界。



pH 电极储存

为确保电极快速响应和电极液接界畅通，切勿干燥存放电极，并且 传感球泡和参比液接界不得变干。始终将 pH 电极存放在 pH 电极储存液中。

电极短期储存（最多 1 周）

将电极浸泡在 ROSS pH 电极储存液（货号 810001）或 Orion pH 电极储存液（货号 910001）中。为了增强电极性能，最好使用 ROSS pH 电极储存液。

为尽量减少破损机会，微量 pH 电极应连接到电极架上并悬挂在装有储存液的烧杯中。电极不得接触烧杯侧壁或底部。

Thermo Scientific™ 摆臂电极支架（货号 090043），如右图所示。

电极长期储存（一周以上）

如果为可再填充电极，请使用适当的电极填充液填充参比室直至填充孔位置，并使用封口膜牢固覆盖填充孔。使用保护帽、套管或含储存液的储存瓶浸泡 pH 传感球泡和参比液接界。电极重复使用前，请再次按新电极的方法进行准备。



Thermo Scientific pH 电极储存液和附件

描述	货号
标准 pH 电极储存液，475 mL/ 瓶	910001
标准 pH 电极储存液，5 x 60 mL/ 瓶	910060
ROSS pH 电极储存液，475 mL/ 瓶	810001
直径为 12 mm 的电极储存瓶，每包 3 个	910003
直径为 8 mm 的电极储存瓶，每包 3 个（半微量环氧树脂 pH 电极）	910004-WA
直径为 6 mm 的电极储存瓶，每包 3 个（半微量玻璃 pH 电极）	910006-WA
摆臂电极架	090043

Orion 储存套管和底座适用于长 120 mm 的电极，或直径为 12 mm 的稍短 pH 电极。套管可在不使用时保护您的电极免受损坏，加重的可拆卸底座可防止其翻倒。此外，pH 传感球泡在储存期间可保持平衡状态，以便从套管中取出即可使用。



810017

pH 电极故障排除指南

一般故障排除程序

遵循一个系统性的程序来分析问题的所在。pH 测量系统可分为四个部分：pH 计、电极、样品 / 应用，以及技术。

pH 计

仪表是最容易排查的可能导致错误的组件。Thermo Scientific pH 计内置了仪器检查程序和 BNC 短接帽，以方便故障排除。有关详细信息，请参阅 pH 计用户指南。

电极

电极测试操作程序：

1. 将电极连接到具有 mV 测量模式的仪表。将仪表设置为 mV 模式。
2. 使用蒸馏水冲洗电极并用无绒纸巾吸干多余水分，然后将电极插入新鲜的 pH 7 标准缓冲液中。读数稳定时，记录 pH 7 缓冲液的 mV 值。mV 值应为 -30 至 +30 mV。
3. 使用蒸馏水冲洗电极并用无绒纸巾吸干多余水分，然后将电极插入新鲜的 pH 4 的标准缓冲液中。读数稳定时，记录 pH 4 缓冲液的 mV 值。mV 值应为 +150 至 +210 mV。
4. 计算两种缓冲液之间的绝对 mV 差值。绝对 mV 差值应为 160-180 mV。实际 mV 值会随电极老化而变化，但两种缓冲液之间的 mV 差值应始终为 160-180 mV。

如果电极未通过此测试程序，应打开新的 pH 缓冲液并重复上述操作。按照“pH 电极清洗程序”中的说明彻底清洗电极，并将 pH 电极浸泡在储存溶液中过夜。如果为可再充电电极并且电极响应缓慢或漂移，应排空电极并使用新鲜填充液重新充电电极。如果清洗和维护程序仍无法恢复其电极性能，则应更换电极。

样品 / 应用

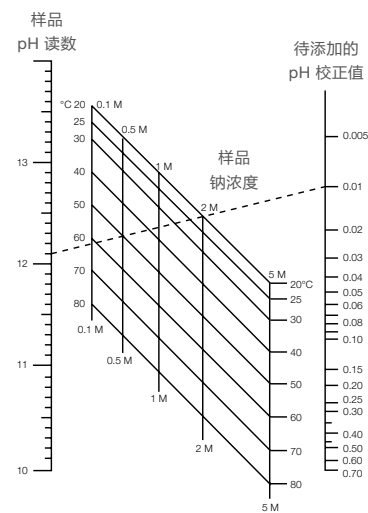
电极可以与 pH 标准缓冲液一起正常工作，但不能与样品一起使用。如果出现这种情况，应检查样品组分是否存在干扰、不相容性或温度影响。

技术

如果问题仍然存在，请检查操作程序。查看 pH 电极校正和 pH 电极测量部分，确保遵循正确的技术方法进行测量。

pH 电极干扰

钠离子是 pH 电极的主要干扰因素，其在较高的 pH 值（较低的氢离子浓度）和较高的温度下会导致误差增加。由于 pH 感应膜由特定低钠误差玻璃做成，因此在 pH 值小于 12 的情况下测量时，由钠引起的误差可忽略不计。在 pH 值大于 12 的情况下测量时，请将下方列线图图中的校正值添加到观察到的 pH 读数中。



钠误差示例	
pH 读数	12.10
钠浓度	0.5
Temperature	50°C
校正	0.01
正确 pH 读数	12.11

pH 电极清洗程序

pH 电极无法正常工作的最常见原因之一是脏污、堵塞或表面覆盖样品沉积物。清洗脏污、堵塞或覆盖样品的电极可恢复电极的正常性能并延长电极的使用寿命。

Thermo Scientific Orion pH 电极清洗液工具包（货号 900020）为处理各种样品基质的操作人员提供了各种清洗液，每种各一瓶。pH 电极清洗液旨在简化 pH 电极维护步骤。该即用型清洗液工具包还包含一个用于盛放清洗液的小烧杯和一个用于去除电极填充液的塑料移液管。

最佳清洗程序取决于样品类型、堆积或堵塞程度以及电极类型。以下内容为开发有效清洗程序提供参考。

1. 选择一种清洗液。清洗液 D 是一种温和清洗液，而清洗液 C 是一种较强的清洗液。清洗液 A 用于去除蛋白质沉积物，清洗液 B 用于去除细菌污染物。
2. 摇匀清洗液。将足够的清洗液倒入烧杯中以覆盖电极液接界。参阅第 5 页上的图 1，了解典型 pH 电极组件的具体位置，例如电极液接界。
3. 将电极在清洗溶液中浸泡 5-10 分钟，同时适度搅拌。含砂芯液接界的电极可能需要更长清洗时间。

4. 从清洗液中取出电极并用蒸馏水彻底冲洗，清除遗留的清洗液。
5. 如果清洗可再填充电极，请使用工具包随附的移液管从电极中吸出填充液，然后将新鲜填充液添加到电极中。重复该步骤两到三次以获得最佳电极性能。
6. 如果清洗 Sure-Flow 电极，请按压电极帽，使几滴填充液从电极液接界流出。确保液接界冲洗正确并复位电极帽。然后，使用填充液重新填充电极。
7. 将电极浸泡在 ROSS pH 电极储存液（货号 810001）或 Orion pH 电极储存液（货号 910001）中至少 30 分钟。
8. 使用蒸馏水彻底冲洗电极并照常测量样品。如果电极响应缓慢或电极未正确校正，请重复此清洗程序。粘性样品和含固体材料的样品通常需要更多清洗程序，并需额外更换填充液。

Thermo Scientific pH 电极清洗液

描述	货号
pH 电极清洗液套装，清洗液 A 和 C 30 mL 各一瓶，清洗液 B 和 D 60 mL 各一瓶，烧杯和移液管	900020
pH 电极清洗液 A，去除蛋白质污染物，4 x 30 mL 容器瓶、烧杯和移液管	900021-WA
pH 电极清洗液 B，去除细菌污染物，4 x 60 mL 容器瓶、烧杯和移液管	900022-WA
pH 电极清洗液 C，用于一般清洗，4 x 30 mL 容器瓶、烧杯和移液管	900023
pH 电极清洗液 D，去除油和油脂污染物，4 x 60 mL 容器瓶、烧杯和移液管	900024

溶液质量在 pH 测量中的作用

使用高品质溶液校正和维护您的电极是确保您数据准确且可重现的最佳方式。避免使用低品质、自制或过期缓冲液。这些缓冲液可能导致测量错误，需要长时间的故障排除，或者可能被忽视。选择或制备用于 pH 测量的缓冲液和溶液时，请注意所使用水和化学品的品质。尽可能使用 USP 级水。Orion 溶液由 USP 级纯水制成，可追溯至 NIST 认证标准。它们在整个工艺过程中都经过严格的质量测试，以防装瓶前后出现污染。

缓冲液和溶液的推荐保存期

未开封的 Thermo Scientific pH 缓冲液和电极填充液是 NIST 可追溯的。除 pH 10.01 外，所有缓冲液的有效期为自生产之日起 2 年。pH 10.1 缓冲液的有效期为自生产之日起 18 个月。分析证书（含失效日期）可在 thermofisher.com 上获得。

打开 pH 缓冲液或电极填充液瓶后，请在 2-3 个月后丢弃未使用部分。pH 10.01 缓冲液一旦打开，1 个月后丢弃未使用部分，因为 pH 10.01 缓冲液易受二氧化碳污染。切勿将使用过的 pH 缓冲液或电极填充液倒回原瓶中。如果缓冲液在储存过程中意外冻结，请在使用前使缓冲液恢复至室温。



pH 样品常见问题和补救措施

TRIS 缓冲液、蛋白质和硫化物样品的 pH 测量

TRIS [三(羟甲基)氨基甲烷] 是一种常用作生物缓冲液的化合物，硫化物常见于废水和石油产品中，而蛋白质通常存在于食品、废水和生物样品中。当在 TRIS 缓冲液、蛋白质或硫化物样品中使用单液接界 Ag/AgCl pH 电极时，样品会与电极中的银结合成复合物并沉积在电极液接界面处，影响 pH 测量的稳定性。此外，蛋白质还可能覆盖 pH 传感球泡。为了获得最准确和最稳定的样品测量结果，应使用含 ROSS 或双液接界 Ag/AgCl 参比体系的 pH 电极。推荐使用 ROSS Ultra、ROSS、AquaPro 和双液接界 pH 电极测量 TRIS 缓冲液、蛋白质或硫化物样品中的 pH 值。测量蛋白质样品时，将 pH 电极浸泡在 ROSS pH 电极储存液（货号 810001）中，两次测量之间去除蛋白质覆盖层。清洗电极时，使用 Orion pH 电极清洗液 A（货号 900021-WA）去除蛋白质。

固体样品的 pH 测量和表面 pH 测量

固体和半固体样品包括奶酪、肉、粉末、纸和琼脂凝胶。用于测量固体和半固体样品 pH 值的方法多种多样，包括使用平头 pH 电极、矛形尖头 pH 电极以及将一定量的样品与蒸馏水混合。一旦确立与样品兼容的方法，所有样品都应严格遵循该方法，以获得最具重现性的测量结果。

如果样品为软质或半固体样品，请使用矛形尖头 pH 电极将样品刺穿一定深度。如果样品表面潮湿，请使用平头 pH 电极测量样品表面。样品必须足够湿润，以便 pH 传感球和参比液接界与样品充分接触。如有必要，在将电极置于样品上之前，加入一滴蒸馏水或氯化钾来润湿样品表面。

为了获得最佳重现性，所有样品在测量前应加入等量液体。

如果样品溶于水或易分散在水中，应将固定比例的样品与定量水分混合并测量所得溶液。通常所用样品的重量或体积最高到溶液的 25%。由于样品各有不同，具体测量方法应通过样品反复试验进行确定。对于奶酪样品，应将 5 g 奶酪与 100 mL 蒸馏水混合并彻底搅拌，停止搅拌并等待 5 min，使固体沉淀，然后测量液体部分的 pH 值。对于纸样，应将 1 g 纸片浸泡在蒸馏水中，等待 10 min 并测量液体部分的 pH 值。对于土壤样品，应将土壤与蒸馏水按固定比例混合并充分搅拌，停止搅拌并等待一定时间，使固体沉淀，然后将 pH 电极浸入一定深度并测量液体部分的 pH 值。

纯水样品的 pH 测量

纯水样品包括蒸馏水、去离子水、部分工艺用水、井水、部分地表水、经处理污水、锅炉给水和雨水。在纯水样品中，pH 电极响应缓慢，结果容易漂移、不可重现且不准确。由于样品电导率低、低离子强度溶液和正常离子强度缓冲液之间存在差异、液接电位的变化以及样品存在二氧化碳吸附等因素，这些样品的测量更加困难。由于纯水溶液的电导率低，因此溶液会充当天线作用，电极响应可能产生噪声。

测量低离子强度样品时，使用高离子强度缓冲液校正 pH 电极会导致稳定所需时间延长。此外，样品污染的可能性也会增加。为了获得最精确的测量结果，缓冲液和样品应具有相似的离子强度。两种溶液接触时发生扩散直至达到平衡。

由于离子具有不同的迁移率并以不同的速率扩散，因此在接触点会发生电荷不平衡。当电极填充液与样品接触时会产生液接电位。如果填充液和样品组分差异很大，那么这种电荷不平衡会很大。在测量过程中，液接电位必须保持恒定，这一点对于准确测量来说非常重要。如果两种溶液组分差别很大，边界层的正常波动就会产生噪声。因此，应通过测量具有相似离子强度的样品和标准品，获得恒定的重现性液接电位。由于纯水几乎不含任何溶质，因此它们的缓冲能力很小。吸收大气中的二氧化碳后，导致 pH 值缓慢变化，从而使观察到的 pH 读数发生漂移，得到与原始样品不同的 pH 值。因此，必须小心处理先前未使用二氧化碳饱和的样品。

Thermo Scientific™ Pure Water™ pH 测试工具包（货号 700001）旨在尽可能减少纯水样品 pH 测量时遇到的问题。该测试工具包内含纯水 pH 添加剂 -pHISA™ 调节剂，以及含与 pHISA 调节剂相同背景的低离子强度缓冲液。为了获得最准确的测量结果，建议使用 ROSS Ultra 或 ROSS pH 电极。向样品中加入 pH ISA 调节剂可提高离子强度，降低噪声并缩短响应时间。加入 pHISA 调节剂引起的 pH 值变化很小（0.005-0.01）。由于缓冲液和样品中加入等量的 pHISA 调节剂，因此，调节剂对 pH 的影响可忽略不计。使用已添加 pH ISA 调节剂的低离子强度缓冲液进行校正。使用具有相同离子强度的样品和缓冲液进行测量可提高测量准确度、精密度和时间响应。由较高离子强度缓冲液残留带来的污染也被最小化。

污泥、悬浮液、胶体、浆液和粘性样品的 pH 值测量

污泥、悬浮液、胶体、泥浆和粘性样品包括废水、泥浆、纸浆和玉米糖浆。这些样品会堵塞电极液接界并包被在 pH 传感球表面，导致电极响应缓慢、测量漂移和 pH 测量误差。稠厚的样品也会导致样品残留问题，从样品中取出 pH 电极后，电极表面可能粘附部分样品。为了获得最准确、稳定的样品测量结果，请使用含 Sure-Flow 或开放式液接界的 pH 电极进行测量，并且两次测量

之间应将 pH 电极浸泡在 ROSS pH 电极储存液（货号 810001）中。为获得最佳重现性，请将 pH 电极浸入样品一定深度。Sure-Flow 液接界可防止堵塞以提供恒定流量的填充液，并且非常易于清洁。开放式液接界可防止堵塞，内含低维护聚合物凝胶作为填充液，易于清洁。推荐使用 ROSS Sure-Flow、Ag/AgCl Sure-Flow 和 AquaPro pH 电极测量污泥、悬浮液、胶体、泥浆和粘性样品的 pH 值。ROSS pH 电极储存液作为一种非常温和的清洗液，可增强 pH 电极的性能。如需更彻底的清洗，请参阅 pH 电极清洗程序部分。

极端 pH 或高盐含量样品的 pH 测量

pH 值小于 2、pH 值大于 12 且盐含量大于 0.1 M 的样品包括电池酸、镀铜溶液和盐溶液。液接电位可导致这些样品 pH 电极参比系统测量出现问题。当填充液和样品组分存在较大差异时，就会产生液接电位，从而导致测量漂移和电极响应缓慢。

样品 pH 值为 2-12 或盐含量低于 0.1 M 时，液接电位很少成为问题，这是因为配制填充液的条件与样品相同，为其提供了最佳测量性能。对于 pH 值小于 2、pH 值大于 12 或盐含量大于 0.1 M 的样品，建议使用含 ROSS 或双液接界 Ag/AgCl 参比系统的 pH 电极。ROSS Ultra、ROSS 和可再填充双液接界 pH 电极的填充液可以更改以匹配样品组分，从而降低液接电位，为这些样品提供更准确、稳定的测量结果。

对于 pH 值大于 12 的样品，在推荐电极填充液中加入稀释碱液有助于提高填充液的 pH 值。对于 pH 值小于 2 的样品，在推荐电极填充液中加入稀释酸液有助于降低填充液的 pH 值。对于含盐量高的样品，请使用与电极填充液盐浓度相同的溶液。例如，当测量溴化钠盐溶液的 pH 值时，在双液接界电极的外腔中加入溴化钠。

非水样品的 pH 测量

非水样品包括除水以外的其他液体，包括油、酒精、化妆品、甲醇和丙酮。由于样品电阻高、传感球脱水、样品残留污染和液接电位的存在，这些样品会产生不稳定的读数、缓慢的电极响应和 pH 测量误差。许多有机溶剂的高电阻（低电导率）可导致噪声和电极响应缓慢。为避免这种情况，应使用含低电阻玻璃球泡的电极。加入少量惰性盐（例如季铵盐）来增加溶液的电导率通常也有利于测量。盐的加入可改变氢离子的浓度，使 pH 值小幅变化；然而，与测量漂移问题相比，误差很小。

缓慢的电极响应和漂移也是由玻璃 pH 传感球泡的脱水引起的。为了使 pH 传感球泡起作用，玻璃表面必须水合，这样氢离子才能被吸附在玻璃表面上。非水溶液会导致球泡脱水，因此，通常将 pH 电极浸泡在水或 pH 缓冲液中使球泡水合，从而提供更快、更稳定的响应。为防止电极球泡上的残留物污染样品，应在两次测量之间使用能溶解电极上样品残留物的溶剂冲洗电极，然后使用挥发性溶剂（如丙酮）进行冲洗以清除冲洗液，然后将其浸泡在 pH 缓冲液中。

测量非水样品时，较大的液接电位会导致读数不稳定。

当含水性填充液的参比电极与非水样品接触时，会发生离子的不均匀扩散，导致连续测量漂移。为尽可能减少这个问题，应更换电极填充液，使其兼容样品组分，从而最大限度地减少液接电位问题。应使用含双液交界参比体系的可再填充电极，例如 ROSS Ultra 或 ROSS pH 电极，以便轻松更换填充液。可以使用的替代填充液包括用 KCl 饱和的甲醇水混合物、用 KI 饱和的冰醋酸、用 KI 饱和的丙酮以及用 LiCl 饱和的甲醇。使用填充液溶剂时，必须加入盐以提高电导率。KI 通常比 KCl 更易溶解，可以根据需要进行替代。调整填充液时，应使电极平衡过夜后使用。环氧树脂电极中不得使用含有机溶剂的填充液。由于环氧树脂电极不得在某些溶剂中使用，尤其是高极性有机溶剂，因此应使用玻璃 pH 电极。

非水溶液的 pH 值无法与水性缓冲液进行准确对比。由于介电常数、溶剂酸度和离子迁移率不同，氢离子的浓度会因背景介质而不同。测量非水性样品时获得的 pH 值只能用作相对测量值，用于比较类似溶剂的酸碱质量，或用于指示何时需要调节 pH 值。这些读数不能作为实际 pH 值进行报告，因为 pH 值是基于水的相对酸度或碱度进行测定的。

如需了解更多信息，

请访问 thermofisher.cn/cn/zh/home/life-science/lab-equipment/ph-electrochemistry.html



赛默飞
官方微信



实验室产品
和服务

热线 800 810 5118
电话 400 650 5118
www.thermofisher.cn

ThermoFisher
SCIENTIFIC