DOI:10.16016/j.1000-5404.1983.04.018

测pH用双相盐桥组合式盛液器

郑立超 朱正坤

（野战外科研究所）

摘 要

本装置由一盐传桥导H^+电位而测定pH。验证结果表明，性能稳定可靠（变异系数=0.14%或0.28%，标准差=±0.0107或±0.0207），并与常法极其相关（$P>0.2$，$\gamma=0.999$）。适用国产普通型酸度计测试小容量样品。

国产普通型酸度计是实验室和医院常用仪器，测试样品量大，少量样品不能测定影响工作，昂贵试剂往往过量配制造成浪费。为此，我们设计了“测pH用双相盐桥组合式盛液器”（简称“盛液器”，下同）。

本装置可在国产普通型酸度计上使用，不改动仪器，不影响仪器功能和精度，校准仪器，测试样品与该仪器原有操作完全相同。

原 理

用氯化钾琼脂糖和饱和氯化钾液构成组合式双相盐桥，连接插入被测液中的玻璃电极与相匹配的插入饱和氯化钾液中的甘汞电极形成一个电池通路，传导由H^+电位在两电极间产生的电位差，经放大处理而显示pH值。

制作和测试

（一）制作材料：

（1）普通玻璃酒杯（高5.5cm，口径3.2cm）：一只

（2）塑料盖（口径4cm）：一只

（3）塑料眼药水瓶（3ml装）：二只

（4）饱和氯化钾液：适量

（5）2.5%琼脂糖饱和氯化钾液：适量

（二）制作方法：

（1）洗净擦干玻璃酒杯、塑料盖和塑料眼药水瓶。

（2）裁去塑料眼药水瓶瓶体2/3，留用带尖部份。

（3）在沸水浴中溶化2.5%琼脂糖饱和氯化钾液。

（4）趁热（40°～50℃）将2.5%琼脂糖饱和氯化钾液注满塑料眼药水瓶尖部至颈口处，然后室温冷却凝固，作为“盛液器”上的两个“盛液小池”。

（5）在塑料盖上打两个孔，盖于盛满饱和氯化钾液的酒杯口上（或盖好后再从两孔中注入饱和氯化钾液）。

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.ne

（6）将“盛液小池”尖部分别插入塑料盖的孔内，尖端没入饱和氯化钾液中，即成“盛液器”（图1）。

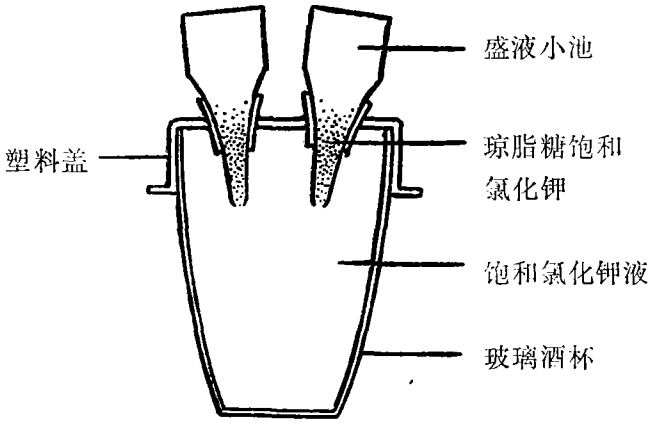


图1 “盛液器”纵切面示意图

（三）测试操作：

(1)用市售标准pH缓冲液校准仪器。将少量标准pH缓冲液注入一个“盛液小池”，饱和氯化钾液盛于另一个“盛液小池”，把玻璃电极(231型或其它型号)插入盛标准pH缓冲液的小池中，甘汞电极插入盛饱和氯化钾的小池中，校准方法同常法操作。

（2）移出标准pH缓冲液并洗净拭干这个“盛液小池”。

（3）将少量被测液注入干净之“盛液小池”，并把洗净拭干之玻璃电极插入这个小池中，测试方法同常法操作。

验证结果分析

（一）用“盛液器”测试与常法比较

常法和用“盛液器”在PHS-3型酸度计上，以pH6.92/10℃混合磷酸盐缓冲液校准仪器，测试本实验室配制的各种溶液pH值如表1。

表1 常法与用盛液器在PHS-3型酸度计上测试比较

被测液品名	常法测试pH值（10℃）	用“盛液器”测试pH值（10℃）	相差值
硫乙醇钠肉汤培养基液	7.41	7.45	0.04
磷苯二甲酸氢钾液	4.00	3.98	0.02
$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$液	9.04	9.11	0.07
$NaH_2PO_4 \cdot 12H_2O$液	4.30	4.28	0.02
0.01M,PBS液	7.61	7.66	0.02
0.01M,PB液	5.33	5.32	0.01
0.01M,PBS液	7.50	7.51	0.01
0.01M,PBS液	7.12	7.11	0.02
蒸馏水	7.50	7.56	0.06
Tris-Mg缓冲液	7.73	7.70	0.03
P值，γ值，相差范围	P>0.2	γ=0.999	0.01～0.07

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.ne

两法测试值相差范围在0.01～0.07，均在小数点第二位，相差甚小（P＞0.2）。将其两组测试值在座标上自然描点连线成功一条通过园点、斜度约45°的直线，γ＝0.999，表明常法测试值与用“盛液器”测试值非常接近极其相关（图3）。

（二）用市售缓冲液验证“盛液器”

在PHS-3型酸度计和25型酸度计上用市售标准pH缓冲液相互校准、测试，验证“盛液器”结果（表2、图4、表3、图2）表明，用“盛液器”测试的pH值和标准pH值相差甚小（P＞0.05～0.5），在座标上自然描点连线成功一条通过园点、斜度约45°的直线，两组值极其相关（γ＝0.999）。用“盛液器”在国产普通型酸度计上测试小容量溶液的pH值是可行的。

表2　“盛液器”在PHS—3型酸度计上用市售缓冲液互校互测比较

校准用市售缓冲液 品名	被测市售缓冲液 品名	标准pH值 (25℃)	测试pH值 (25℃)	P值 γ值
pH7.41/25℃ 混合磷酸盐缓冲液	硼砂缓冲液	9.18	9.41	P＞0.5
〃	混合磷酸盐缓冲液	6.86	6.88	γ＝0.999
〃	磷苯二甲酸氢钾缓冲液	4.00	4.03	
pH6.86/25℃ 混合磷酸盐缓冲液	磷苯二甲酸氢钾缓冲液	4.00	4.04	P＞0.5
〃	混合磷酸盐缓冲液	7.41	7.41	γ＝0.999
〃	硼砂缓冲液	9.18	9.09	
pH4.00/25℃ 磷苯二甲酸氢钾缓冲液	硼砂缓冲液	9.18	9.11	P＞0.4
〃	混合磷酸盐缓冲液	6.86	6.87	γ＝0.999
〃	混合磷酸盐缓冲液	7.41	7.40	
pH9.18/25℃ 硼砂缓冲液	混合磷酸盐缓冲液	7.41	7.45	P＞0.05
〃	磷苯二甲酸氢钾缓冲液	4.00	4.11	γ＝0.999
〃	混合磷酸盐缓冲液	6.86	6.94	
P值	γ值	P＞0.4，	γ＝0.999	

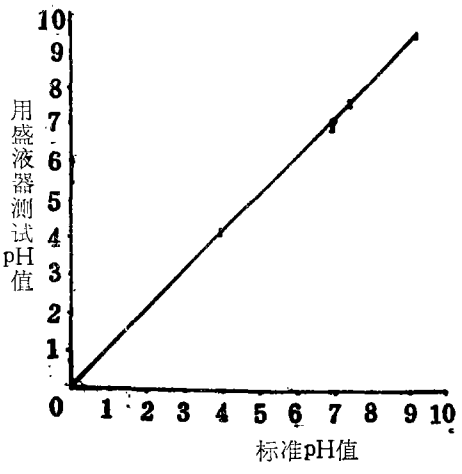


图2　在25型酸度计互校互测pH值与标准pH值的自然回归曲线

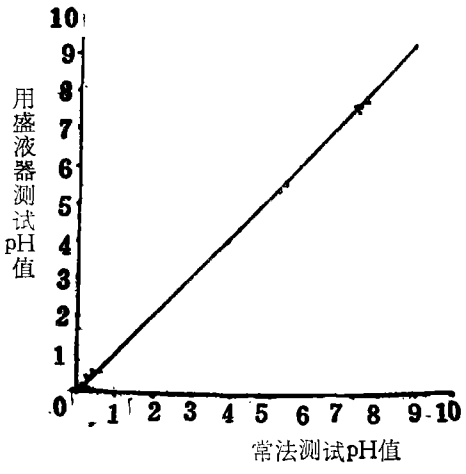


图3　常法测试pH值与用“盛液器”测试pH值的自然回归曲线

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.ne

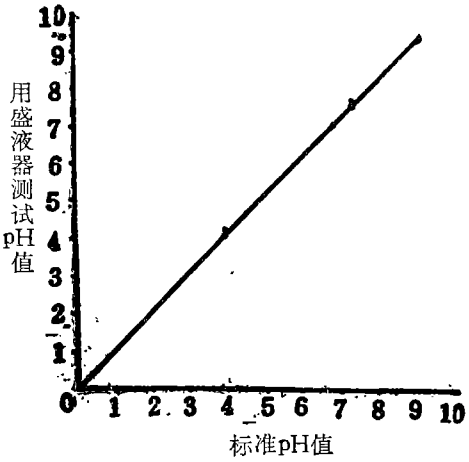


图4 在PHS-3型酸度计上互校互测pH值与标准pH值自然回归曲线

表3 “盛液器”在25型酸度计上用市售缓冲液互校互测的比较

校准用市售缓冲液 品名	被测市售缓冲液 品名	标准pH值 (25℃)	测试pH值 (25℃)	P值 γ值
pH7.41/25℃ 混合磷酸盐缓冲液	混合磷酸盐缓冲液	6.86	6.88	
〃	磷苯二甲酸氢钾缓冲液	4.00	4.07	P>0.2
〃	硼砂缓冲液	9.18	9.17	γ=0.999
pH9.18/25℃ 硼砂缓冲液	混合磷酸盐缓冲液	7.41	7.45	P>0.05
〃	混合磷酸盐缓冲液	6.86	6.96	γ=0.999
〃	磷苯二甲酸氢钾缓冲液	4.00	4.14	
pH4.00/25℃ 磷苯二甲酸氢钾缓冲液	混合磷酸盐缓冲液	7.41	7.35	P>0.05
〃	混合磷酸盐缓冲液	6.86	6.83	γ=0.999
〃	硼砂缓冲液	9.18	9.16	
pH6.86/25℃ 混合磷酸盐缓冲液	混合磷酸盐缓冲液	7.41	7.35	P>0.2
〃	磷苯二甲酸氢钾缓冲液	4.00	4.00	γ=0.999
〃	硼砂缓冲液	9.18	9.15	
P值	γ值	P<0.4,	γ=0.999	

（三）使用“盛液器”的样品量和测试pH值的稳定性

在“盛液器”上用同一个“盛液小池”或同样制作的5只“盛液小池”，于PHS-3型酸度计上比较测试0.4毫升市售混合磷酸盐缓冲液，每测试一次用市售标准pH缓冲液校准一次仪器，视其变化（表4、表5）。

表4 用同一盛液小池测试同一缓冲液pH值的变化

测试样品	pH7.41/25℃市售混合磷酸盐缓冲液										标准差	变异系数
测试次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
测试pH值	7.40	7.38	7.39	7.40	7.39	7.40	7.41	7.41	7.40	7.38	0.0107	0.14%

〔注〕用pH6.85/25℃市售磷酸盐缓冲液校准仪器

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.ne

表5　用同样制作的五只“盛液小池”测试同一缓冲液pH值的变化

测试样品	pH7.41/25℃市售混合磷酸盐缓冲液					标准差	变异系数
小池编号	1	2	3	4	5		
测试pH值	7.44	7.44	7.43	7.42	7.39	0.0207	0.28%

〔注〕用pH6.86/25℃市售磷酸盐缓冲液校准仪器

用同一“盛液小池”测试同一市售缓冲液的pH值10次，其标准差0.0107，变异系数0.14%，表明“盛液器”用0.4毫升样品测试pH值稳定性好。

用同样制作的5只“盛液小池”各盛入0.4毫升同一样品，测试结果表明，误差小（标准差=0.0207），稳定性好（变异系数=0.28%）。从而得出结论，用同一“盛液小池”或多个同样制作的不同“盛液小池”测试约0.4毫升样品都是可行的。

讨　论

（一）制作：使用和保存不当将会给测试结果造成较大的误差，以至于使测试失败。因此，对下述问题务加注意甚关重要。

（1）趁热注入琼脂糖饱和氯化钾液，必须均匀无气泡阻断，最好室温冷却凝固。

（2）测试时，玻璃电极球部切勿紧贴塑料壁，务须有微小间隔（以不接触为度），以使玻璃电极球部表面形成一层液膜。

（3）标定已知pH溶液，用pH值相近的市售标准pH缓冲液校准仪器，测试未知pH溶液，最好用市售中性标准pH缓冲液校准仪器，以保证和提高准确性。

（4）不用时，“盛液小池”尖部插入饱和氯化钾液中，并在小池中注入适量饱和氯化钾液，可以保存很长时间，切忌脱离饱和氯化钾液随便搁置。

（5）用时，取出小池，弃去其中的饱和氯化钾液，务必将小池洗净拭干。

（二）本装置可配备于临床和实验室的国产普通型酸度计上测试小容量试剂的pH值。如在采样后，立即滴加石蜡油封闭样品，并在38℃恒温箱内保温操作，还可测试血液和其他体液的pH值，以扩大国产普通型酸度计的应用范围。

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.ne