

doi: 10.11823/j.issn.1674-5795.2015.04.08

# 海水 pH 标准物质的研制

石超英<sup>1</sup>, 王爱军<sup>1</sup>, 张晓慧<sup>1</sup>, 王聪<sup>1</sup>, 于小焱<sup>1</sup>, 赵宇梅<sup>2</sup>, 王宁<sup>2</sup>

(1. 国家海洋标准计量中心, 天津 300112; 2. 国家海洋技术中心, 天津 300112)

**摘要:** 提出一种更适合于海水 pH 测量的海水 pH 标准物质, 对小批量制备该标准物质的制备方法及其定值方法进行探索研究。采用分光光度测定法测定海水 pH 标准物质的 pH 值, 对该批海水 pH 标准物质分别抽取一定数量的样品采用 *F* 检验法和 *t* 检验法进行了均匀性检验和稳定性考核。结果表明, 该批以人工海水为介质的海水 pH 标准物质混合均匀, 常温条件下保存六个月是稳定的。

**关键词:** 海水 pH 标准物质; 人工海水; 均匀性; 稳定性

**中图分类号:** TB99

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1674-5795(2015)04-0004-03

## Primary Study on Preparation Method of the Seawater pH Standard Substance

SHI Chaoying<sup>1</sup>, WANG Aijun<sup>1</sup>, ZHANG Xiaohui<sup>1</sup>, WANG Cong<sup>1</sup>, YU Xiaoyan<sup>1</sup>,  
ZHAO Yumei<sup>2</sup>, WANG Ning<sup>2</sup>

(1. National Center of Ocean Standards and Metrology, Tianjin 300112, China; 2. National Ocean Technology Center, Tianjin 300112, China)

**Abstract:** This paper proposes a kind of seawater pH standard material more suitable for the measurement of pH in seawater, and studies the methods of preparation and setting method of small batch process for the preparation of the standard material. The pH value in seawater reference material determined by spectrophotometry is carried out to evaluate the homogeneity and stability of the seawater pH standard material prepared by *F* test and *t* test method. The experimental results show that both homogeneity and stability, in six month at room temperature, of this seawater pH standard material in artificial seawater are good.

**Key words:** seawater pH standard material; artificial seawater; homogeneity; stability

## 0 引言

现有标准缓冲溶液的离子强度为 0.1, 对于低离子强度的样品, 参比电极的电位与标准缓冲溶液的电位基本接近, 可得到较为恒定的结果。对于海水样品, 离子强度约为 0.7。参比电极的外参比液和待测溶液(缓冲溶液、海水样品)之间存在液接电位。液接电位因标准缓冲溶液与海水样品而不同。按现有标准测定海水样品得到的 pH 实测值当中包含了液接电位差, 该液接电位差重现不好, 且无法测量或者计算<sup>[1]</sup>。为解决测量海水 pH 时液接电位差问题, Hansson(1973)建议使用人工海水配制标准换溶液, 即将 tris(三羟甲基氨基甲烷)配制在不同盐度的人工海水中<sup>[2]</sup>。

本次研究标准物质先选择中性的有机碱“tris”, B. BATES and HETZER(1961)测定了 0~50℃ 温度范围内离子化形态 BH<sup>+</sup> 的解离常数, 25℃ 时 p*K*<sub>a</sub> 值为 8.075<sup>[3]</sup>。这意味着混有 B 和 BH<sup>+</sup> 的“tris”缓冲溶液适用于 7~9 范围内 pH 的测量。这也是海水样品的实际 pH 范围。

## 1 实验内容

### 1.1 主要仪器及化学试剂

紫外-可见-近红外分光光度计(岛津 UV-3600, 波长 280~3300 nm); NaCl, KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub> 和 CaCl<sub>2</sub>(优级纯, 100℃ 干燥 1 h), 所有盐类都是优级纯, “tris”(Merck 超纯试剂); 蒸馏水为超纯水(电阻率为不小于 18 MΩ·cm), 需去除 CO<sub>2</sub>; 10 cm 比色皿带两个端口以及采用特氟龙(Teflon)的塞子; 自动控温系统, 温度控制误差要求小于 0.1℃; m-甲酚紫溶液; pH 值调节到 7.9±0.1 的浓 m-甲酚紫溶液(2 mmol dm<sup>-3</sup>)。

### 1.2 实验步骤

#### 1.2.1 海水 pH 标准物质配制

标准物质由“tris”10.00 mmol、C 溶液 50.00 mL,

收稿日期: 2015-03-10; 修回日期: 2015-03-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41206083); 南北极环境综合考察与评估专项(CHINARE2015-04-06)

作者简介: 石超英(1982-), 女, 工程师, 硕士, 研究方向为化学计量。

并用 D 溶液定容到 1000 g。

溶液 D 主要是人工配制的海水，溶液 C 是使用 0.1 molHCl 替代 0.1 molNaCl 的人工海水。配制溶液 C，先称取盐类若干<sup>[2-4,5]</sup>，利用滴管加 0.1 mol 的 HCl 并用经脱气蒸馏水定容到 1L。溶液 C 中 H<sup>+</sup> 浓度始终为 0.1 × 10<sup>6</sup>，与盐度无关。这些溶液由“tris”滴定来标定。溶液 D 是称取一定量、经 100°C 干燥 1 h 的 NaCl, KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub> 和 CaCl<sub>2</sub> 配制的储备液。

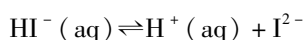
### 1.2.2 定值方法原理

海水 pH 可用电势测定法和分光光度测定法。分光光度测定法用光谱法和 pH 敏感指示剂可得更高精度 pH 测量值(±0.0004)。这种指示剂具有普通化学形态：



每种酸性/碱性指示剂都有其独特的颜色和吸光率，可以用来测定溶液 pH。对于 Byrne 及其合作者校准过的指示剂，可通过该指示剂酸解离常数和 HI<sup>-</sup> 与 I<sup>2-</sup> 形态最高峰吸光率实测比来得到 pH 值<sup>[9-10]</sup>。

本文采用甲酚紫指示剂，测定海水 pH 需要关注的是二级解离过程：



其中“I”代表染料指示剂，其在海水样品中存在的含量处于低水平。样品的总氢离子浓度可以由公式(1)决定，有

$$pH = pK(HI^-) + \log_{10} \frac{[I^{2-}]}{[HI^-]} \quad (1)$$

组合光谱里的信息可以用来估计[I<sup>2-</sup>]/[HI<sup>-</sup>]。该比值在仅有双波长的情形下，可以经重新整理得到(假设不存在实验误差且背景可以通过一个负的程序得以消除)。

$$\frac{[I^{2-}]}{[HI^-]} = \frac{\frac{A_1}{A_2} - \frac{\varepsilon_1(HI^-)}{\varepsilon_2(HI^-)}}{\frac{\varepsilon_1(I^{2-})}{\varepsilon_2(HI^-)} - \frac{(\frac{A_1}{A_2}) \varepsilon_2(I^{2-})}{\varepsilon_2(HI^-)}} \quad (2)$$

式中：A<sub>1</sub>及 A<sub>2</sub>分别是碱形态(I<sup>2-</sup>)和酸形态(HI<sup>-</sup>)在最大吸光率所对应的波长(分别为 578 nm 及 434 nm)条件下测定的修正后吸光度。ε<sub>1</sub>和 ε<sub>2</sub>分别是特定物质在波长 578 nm 和 434 nm 下各自的消光系数。因此池中海水以及染料的 pH 可以由公式(3)计算，有

$$pH = pK_2 + \log_{10} \frac{\frac{A_1}{A_2} - \frac{\varepsilon_1(HI^-)}{\varepsilon_2(HI^-)}}{\frac{\varepsilon_1(I^{2-})}{\varepsilon_2(HI^-)} - \frac{(\frac{A_1}{A_2}) \varepsilon_2(I^{2-})}{\varepsilon_2(HI^-)}} \quad (3)$$

式中：pK<sub>2</sub>是 HI<sup>-</sup> 酸解离常数。

### 1.2.3 定值步骤

首先，清洗并烘干池子的外部，将池子放在分光光度计自动控温样品室中，在三个波长下测定并计算吸光率：m-甲酚紫非吸收波长为 730 nm，碱形态(I<sup>2-</sup>)、酸形态(HI<sup>-</sup>)各自的最大吸收波长分别为 578 nm 及 434 nm。

其次，拿掉一个池子的塞子，加入大约 0.05 ~ 0.1 cm<sup>3</sup> 浓 m-甲酚紫液到样品中，替换塞子，并摇动池子来混合海水和染料，所需要的显色液量取决于两个吸收峰产生介于 0.4 到 1.0 之间的吸收值的量。将比色池放回分光光度计中，并在上述三个波长下继续测量吸光率。

最后池中海水的 pH 值根据 1.2.2 中推导的公式(3)计算得到。

### 1.2.4 均匀性和稳定性检验

均匀性和稳定性检验均按照 JJF1343 - 2012《标准物质定值的通用原则及统计学原理》分别采用 F 检验法和 t 检验法来完成<sup>[11]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 均匀性检验

本次试验共制备 50 个海水 pH 标准物质样品，从中随机抽取 10 个样品。对抽取的 10 瓶样品采用 F 检验法(方差分析法)进行均匀性统计检验，每瓶测量 3 次，用分光光度法测定其 pH 值，将测定的原始数据用格拉布斯准则检验并剔除异常值<sup>[11-13]</sup>，结果见表 1。对以上数据利用软件进行统计学计算所得结果为 F = 2.26。查阅 F 检验临界表(α = 0.05)可得到临界值 F<sub>α</sub>(m, n) = 2.39，对公式计算得出的 F 值和 F<sub>α</sub>(m, n) 进行比较，可得 F 值小于 F<sub>α</sub>(m, n) 值，即该批标准物质组内与组间在统计学上无显著差异，表明该批标准物质最小包装单元和各包装单元间均无显著差异，是均匀的。

表 1 海水 pH 标准物质均匀性检验结果

样品号	pH 值			pH 均值
	1	2	3	
12	8.0591	8.0600	8.0562	8.0584
1	8.0605	8.0562	8.0565	8.0581
2	8.0572	8.0637	8.0551	8.0587
11	8.0629	8.0611	8.0564	8.0601
22	8.0621	8.0633	8.0616	8.0623
23	8.0639	8.0597	8.0622	8.0619
31	8.0642	8.0626	8.0629	8.0632
21	8.0640	8.0647	8.0627	8.0638
3	8.0631	8.0577	8.0596	8.0601
5	8.0611	8.0614	8.0608	8.0611

## 2.2 稳定性检验

稳定性检验的目的是确定候选标准物质在制备后的不确定度或材料的稳定性,稳定性可分为在规定运输条件下的稳定性(短期稳定性)和在规定贮存条件下的稳定性(长期稳定性)<sup>[11]</sup>。

### 2.2.1 短期稳定性

短期稳定性研究通常在不同温度下进行,以研究不同温度条件下对材料特性的影响。本试验分别在 15℃ 和 35℃ 保存条件下,每次随机从 pH 标准物质中抽取 2 瓶进行为期 27 天的连续测定,按照先密后疏的原则,分别保存 3 天、6 天、9 天、13 天、20 天、27 天,对其进行稳定性试验。测试前将进行稳定性试验的样品在恒温水域中恒温到 25℃ 后再测量(以下所有数据都是 25℃ 时的 pH 值),每瓶测试 3 次,用  $t$  检验法<sup>[11]</sup>评价标准溶液的稳定性,结果见表 2。查阅  $t$  检验临界表( $\alpha = 0.05$ )可得到  $t(0.95, 5) = 2.571$ , 计算  $\frac{|b_1|}{s(b_1)}$  ( $b_1$  为时间和标准物质特性值线性拟合得到的斜率,  $s(b_1)$  为  $b_1$  的标准偏差),结果显示: 15℃ 条件下为 1.133, 35℃ 条件下为 0.445。均满足条件  $\frac{|b_1|}{s(b_1)} < t_{0.95, n-2}$ , 说明该标准物质的特性量值在该时间段内没有发生显著性变化,因此在显著性水平  $\alpha$  (此处取  $\alpha = 0.05$ ) 下, 15℃ 和 35℃ 保存条件下海水 pH 标准物质在 27 天内均是稳定的。

表 2 海水 pH 标准物质短期稳定性检验结果

时间/d	pH 均值	
	15℃	35℃
0	8.0583	8.0581
3	8.0636	8.0619
6	8.0607	8.0589
9	8.0617	8.0611
13	8.0626	8.0629
20	8.0599	8.0613
27	8.0570	8.0596

### 2.2.2 长期稳定性

长期稳定性是有关标准物质特性值在制定贮存条件下仍存在的稳定性。本试验每次随机从常温保存的 pH 标准物质中抽取 2 瓶,在恒温水域中恒温到 25℃ 后进行测定,按照先密后疏的原则,分别保存半个月、一个月、两个月、四个月、六个月时对其进行稳定性试验(目前只跟踪到六个月的稳定性,更长时间的稳定性有待继续考察)。每瓶测试 3 次,用  $t$  检验

法<sup>[11]</sup>评价标准溶液的稳定性,结果见表 2。查阅  $t$  检验临界表( $\alpha = 0.05$ )可得到  $t(0.95, 4) = 2.776$ , 按公式计算  $\frac{|b_1|}{s(b_1)} = 0.398$ , 满足条件  $\frac{|b_1|}{s(b_1)} < t_{0.95, n-2}$ , 说明该标准物质的特性量值在该时间段内没有发生显著性变化,因此在显著性水平  $\alpha$  (此处取  $\alpha = 0.05$ ) 下,在常温保存条件下海水 pH 标准物质在六个月内是稳定的。更长时间的稳定性检验有待于继续监测。

## 3 结论

1) 建立了海水 pH 标准物质的制备方法,及用紫外可见分光光度计测定 pH 的定值方法。

2) 制备了以人工海水为介质配制的海水 pH 标准物质,分别采用  $F$  检验法和  $t$  检验法进行均匀性检验和稳定性检验。结果表明,以人工海水为介质配制的海水 pH 标准物质的均匀性良好,短期稳定性检验显示该物质在 15℃ 和 35℃ 保存条件下在 27 天内均是稳定的,长期稳定性检验显示在六个月内是稳定的,更长时间的稳定性仍在继续监测中。

3) 采用紫外可见分光光度计测定所研制的海水 pH 标准物质,并对其均匀性和稳定性进行了检验,检验结果均为良好。该标准物质不仅满足了海洋环境保护、海洋现场监测、实验室计量等多个科研方向的需求,也为统一海水 pH 量值提供一定的技术保障。

## 参 考 文 献

- [1] 张正斌. 海洋化学[M]. 青岛: 中国海洋大学出版社, 2004.
- [2] Waters Jason F. Measurement of Seawater pH: A Theoretical and Analytical Investigation [J]. Open Access Dissertations, 2012: 908.
- [3] BATES R G, HETZER H D. Dissociation constant of the protonated acid form of 2-amino-2-(hydroxymethyl)-1, 3-propanediol and related thermodynamic quantities from 0 to 50℃ [J]. J. phys. Chem., 1961, 65: 667-671.
- [4] Dickson A G. pH buffers for sea water media based on the total hydrogen ion concentration scale [J]. Deep-Sea Research, 1993, 40: 107-118.
- [5] Dickson A G. The measurement of sea water pH [J]. Marine Chemistry, 1994, 44: 131-142.
- [6] Ramette R W, Culberson C H, Bates R G. Acid-base properties of tris(hydroxymethyl) Aminomethane (tris) buffers in seawater from 5 to 40℃ [J]. Analytical Chemistry, 1977, 44: 867-870.
- [7] Whitfield M, Butler R A, Covington A K. The determination of pH in estuarine waters I: Definition of pH scales and the selection of buffers [J]. Oceanologica Acta, 1985, 8: 423-432.

(下转第 70 页)

表 3 校准 100 Ω 模拟电阻时不确定度来源及传播系数一览表

$u_i$	不确定度来源	分量值	评定方法	传播系数 $C_i$
$u_1$	测量重复性	0.0004 Ω	A	1
$u_2$	被校模拟电阻分辨力	0.0003 Ω		
$u_3$	8508A 数字多用表 测量直流电压不准确	$2.14 \times 10^{-4}$ mV	B	$-1 \text{ mA}^{-1}$
$u_4$	5720A 输出直流 电流不准确	$2.42 \times 10^{-5}$ mA		$100 \text{ Ω} \cdot \text{mA}^{-1}$

以上引入各不确定度分量的因素相互独立，互不相关，则合成标准不确定度

$$u_c = \sqrt{\sum (c_i \cdot u_i)^2} = 2.5 \text{ m}\Omega$$

取  $k=2$ ，则扩展不确定度

$$U = ku_c = 2 \times 2.5 = 5 \text{ m}\Omega$$

校准结果为  $R_x = (100.016 \pm 0.005) \text{ Ω}, k = 2$

### 3.1.2 评定方法二：MCM 法<sup>[4]</sup>

MCM(蒙特卡洛)法是实现概率分布传播的一种数值方法，它无需计算方差传播系数，适用于复杂数学模型或难以用数学模型表示的测量不确定度评定。根据试验数据及其他技术资料得到如表 4 所示的输入量信息。

表 4 校准 100 Ω 模拟标准电阻时不确定输入量信息

已知输入量 $X_i$	分布	期望	标准差	半宽度
测量重复性	$N(u, \sigma^2)$	100.016	0.0012 mV	--
被校模拟电阻分辨力	$R(a, b)$	0	--	0.0003 Ω
8508A 数字多用表 测量直流电压不准确	$R(a, b)$	0	--	$2.14 \times 10^{-4}$ mV
5720A 输出直流 电流不准确	$R(a, b)$	0	--	$2.42 \times 10^{-5}$ mA

通过随机数发生器进行 10000 次数据模拟，得到如图 3 所示的输出量 PDF 分布，由图 3 可知模拟电阻校准值近似成正态分布，校准不确定度为 0.005 Ω，95% 的最短包含区间为 [100.011 Ω, 100.021 Ω]。

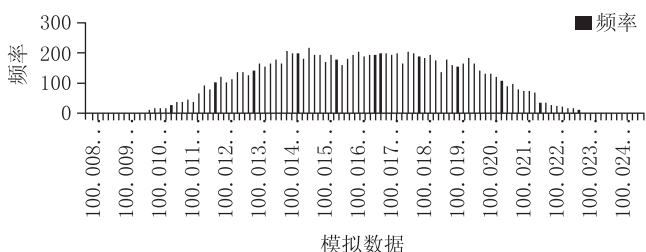


图 3 模拟电阻校准值 PDF 分布图

可以看出：GUM 法与 MCM 法评定结果基本一致，是可以信赖的。

### 3.2 校准不确定度的验证<sup>[5]</sup>

测量标准不确定度的验证采用传递比较法。用一等 100 Ω 标准电阻作为标准器具，RT9606 全自动电阻校验仪测量同一模拟电阻，测量结果为 100.015 Ω，校准不确定度  $U'$  为 0.001 Ω。此时有

$$|100.016\Omega - 100.015\Omega| = 0.001\Omega <$$

$$\sqrt{0.0052 + 0.0012}\Omega = 0.005\Omega$$

说明用 5720A 多功能校准源和 8508A 数字多用表开展模拟电阻校准工作的测量不确定度评定结果合理，可以开展 0.02 级以下模拟电阻的检定/校准工作。

## 4 结论

由于数字多用表电阻测量功能的激励电流原因，不能使用数字多用表直接开展模拟电阻的校准工作。但可以通过标准电流源输出电流激励模拟电阻，用数字多用表测量模拟电阻上电压间接完成校准工作。通过测量不确定度的评定进一步证明校准方法的可行性和实用性，圆满解决了模拟电阻的检定与校准问题。

### 参考文献

- [1] 黄波. 数字化智能有源直流电阻箱[J]. 计量技术, 1998 (5): 15 - 17.
- [2] 北京康斯特科技仪表股份有限公司. ConST 31X(A) 系列过程校验仪技术说明书[Z].
- [3] 国家质量监督检验检疫总局. JJF1059.1 - 2012 测量不确定度评定与表示[S]. 北京: 中国质检出版社, 2012.
- [4] 国家质量监督检验检疫总局. JJF1059.2 - 2012 用蒙特卡洛法评定测量不确定度[S]. 北京: 中国质检出版社, 2012.
- [5] 国家国防科技工业局. JJF(军工)3 - 2012 国防军工计量标准器具技术报告编写要求[S]. 北京: 军标出版发行部, 2012.

(上接第 32 页)

- [8] Butler R A, Covington A K, Whitfield M. The determination of pH in estuarine waters II: Practical considerations [J]. Oceanol. Acta, 1985, 8: 433 - 439.
- [9] Byrne R H, Breland J A. High precision multiwavelength pH determinations in seawater using cresol red [J]. Deep-Sea Research, 1989, 36: 803 - 810.
- [10] Byrne R H, Robert-Baldo G, Thompson S W, et al. Seawater pH measurements: an at-sea comparison of spectrophometric and potentiometric methods [J]. Deep-Sea Research, 1989, 36: 803 - 810.
- [11] 国家质量监督检验检疫总局. JJF1343 - 2012 标准物质定值的通用原则及统计学原理[S]. 北京: 中国质检出版社, 2012.
- [12] 邓军华. 铝锰铁合金标准物质的研制[J]. 中国无机分析化学, 2012(1): 83 - 86.
- [13] 王媛, 李铁龙, 刘大喜, 等. 氧化还原电位标准溶液均匀性和稳定性检验[J]. 中国计量学院学报, 2012, 23(2): 105 - 109.