



JJF1356-1990

JJG

中 华 人 民 共 和 国

国家计量基准操作技术规范

改号为 JJF 1356-1990

JJG 1356—90

20010808

酸度(pH)基准

GJJ(化)0301

国家技术监督局

北 京

## 酸度(pH)

## 基准操作技术规范

Operating Technical Norm for pH Primary Standard

JJG1356—90

基准保存单位: 国家标准物质研究中心

基准保管人员: 刘亚英

起草人员: 刘亚英

## 酸度 (pH) 基准操作技术规范

## — 概述

- 1 酸度 (pH) 基准用于复现和保存水溶液pH标度的pH值。
- 2 酸度 (pH) 基准测量范围1~14pH (0~95℃)
- 3 酸度 (pH) 基准总不确定度  $\delta = \pm 0.005\text{pH}$ 。它由A类误差及B类误差合成:
  - a A类误差0.0030pH。(以测量极限误差表示)
  - b B类误差0.0035pH。由电池电动势测量误差、温度测量误差、氢气压力测量误差、银-氯化银电极标准电势 $E^\circ$ 测量误差及氯化物浓度误差引起的误差合成。
- 4 酸度 (pH) 基准稳定性0.005pH。
- 5 酸度 (pH) 基准由基准测量装置及一组(六种)pH一级标准物质配制的标准溶液两部分组成。
  - 5.1 酸度 (pH) 基准测量装置由下列仪器、设备构成:
 

测量电池组。采用氢电极作为指示电极,银-氯化银电极作为参比电极。如图1;

氢气发生器。氢气中氧含量小于 $2 \times 10^{-4}\%$ ;

电池电动势测量装置。采用精度优于0.01%的数字电压表;

精密恒温槽。恒温槽温度变化小于 $\pm 0.02^\circ\text{C}$ 。
  - 5.2 pH标准溶液组成及在不同温度下的 $\text{pH}_s$ 值如表1。
    - A 0.05mol/kg四草酸氢钾 $[\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 水溶液;
    - B 25℃饱和酒石酸氢钾 $[\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6]$ 水溶液;
    - C 0.05mol/kg邻苯二甲酸氢钾 $[\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4]$ 水溶液;
    - D 0.025mol/kg磷酸二氢钾 $[\text{KH}_2\text{PO}_4]$ 加0.025mol/kg磷酸氢二钠 $[\text{Na}_2\text{HPO}_4]$ 水溶液;

E 0.01mol/kg四硼酸钠[Na<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O]水溶液;

F 25℃饱和氢氧化钙[Ca(OH)<sub>2</sub>]水溶液。

## 二 pH量值的复现

### 6 酸度pH基准工作原理和方法

根据pH<sub>s</sub>定义:溶液的pH值为溶液中氢离子活度的负对数

$$\text{pH}_s = -\log a_{\text{H}^+} = -\log m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+} \quad (1)$$

因为单种离子活度不能测量,所以国家基准采用下列氢电极、银-氯化银电极无液接界电池测量pH一级标准溶液的pH<sub>s</sub>值。



$$E = E^\circ - 2.30259 \frac{RT}{F} \log (a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}) = E^\circ - k \log (m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{Cl}^-} \gamma_{\text{Cl}^-})$$

$$\text{即} \quad -\log (a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-}) = \frac{E - E^\circ}{k} + \log m_{\text{Cl}^-} \quad (2)$$

式中 E°——银-氯化银电极标准电势

a——离子活度

γ——离子活度系数

m——质量摩尔浓度

#### 6.1 -log(a<sub>H<sup>+</sup></sub>γ<sub>Cl<sup>-</sup></sub>)测定

在实验所取氯化物浓度m<sub>Cl<sup>-</sup></sub>范围内, -log(a<sub>H<sup>+</sup></sub>γ<sub>Cl<sup>-</sup></sub>)与m<sub>Cl<sup>-</sup></sub>成线性关系,即

$$-\log (a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-}) = -\log (a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-})^\circ + 2m_{\text{Cl}^-} \quad (3)$$

进行一组(三个以上不同m<sub>Cl<sup>-</sup></sub>)测量,得到一组log(a<sub>H<sup>+</sup></sub>γ<sub>Cl<sup>-</sup></sub>)值,用最小二乘法计算出m<sub>Cl<sup>-</sup></sub>→0时log(a<sub>H<sup>+</sup></sub>γ<sub>Cl<sup>-</sup></sub>)°值。则(2)式可变成

$$\text{pH}_s = -\log (a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-})^\circ - \log \gamma_{\text{Cl}^-} \quad (4)$$

#### 6.2 log γ°<sub>Cl<sup>-</sup></sub>的计算

采用人为假定计算式

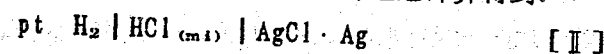
$$\log \gamma_{\text{Cl}^-}^\circ = \frac{-A\sqrt{I}}{1+1.5\sqrt{I}} \quad (5)$$

式中 A——弟拜-尤格尔常数

I——标准溶液的离子强度

#### 6.3 银-氯化银电极E°的测定

E°可从下列电池电动势的测量并通过计算得到。



$$E = E^\circ - 2.30259 \frac{2RT}{F} \log m_{\text{HCl}} \gamma_{\text{HCl}} \quad (6)$$

式中 log γ<sub>HCl</sub>采用下列公式计算

$$\log \gamma_{\text{HCl}} = \frac{-A\sqrt{m}}{1+Ba\sqrt{m}} + (\text{ext}) - \log (1+0.03604m) + cm \quad (7)$$

式中 A、B——弟拜-尤格尔常数

ext——弟拜-尤格尔方程扩充补正项

C——调节常数

a\*——离子氛半径

m——HCl质量摩尔浓度

以(7)式代入(6)式得

$$E^\circ + \beta_m = E_{\text{HCl}} + 2K \left[ \log m - \frac{A\sqrt{m}}{1+Ba\sqrt{m}} + (\text{ext}) - \log (1+0.03604m) \right] = E^\circ \quad (8)$$