МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

ШКАЛА pH ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Издание официальное

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
Минск

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Государственным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений» (ГП ВНИИФТРИ) Госстандарта России

ВНЕСЕН Госстандартом России

2 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 13 от 28 мая 1998 г.)

За принятие проголосовали:

Наименование государства	Наименование национального органа по стандартизации
Азербайджанская Республика	Азгосстандарт
Республика Армения	Армгосстандарт
Республика Беларусь	Госстандарт Беларуси
Грузия	Грузстандарт
Республика Казахстан	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизская Республика	Киргизстандарт
Республика Молдова	Молдовастандарт
Российская Федерация	Госстандарт России
Республика Таджикистан	Таджикгосстандарт
Туркменистан	Главная государственная инспекция Туркменистана
Республика Узбекистан	Узгосстандарт
Украина	Госстандарт Украины

3 Постановлением Государственного комитета Российской Федерации по стандартизации, метрологии и сертификации от 27 октября 1998 г. № 381 межгосударственный стандарт ГОСТ 8.134—98 введен в действие непосредственно в качестве государственного стандарта Российской Федерации с 1 июля 1999 г.

4 ВЗАМЕН ГОСТ 8.134—74

5 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Март 2007 г.

© ИПК Издательство стандартов, 1999
© Стандартинформ, 2007

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания на территории Российской Федерации без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Назначение и область применения 1
2 Инструментальное (практическое) определение значений pH 1
3 Шкала pH 2
3.1 Реперный буферный раствор (РБР) 2
3.2 Эталонные буферные растворы (ЭБР) 2
3.3 Рабочие эталоны pH (РЭ) 2
4 Информация, представляемая при записи результатов измерений pH (*X*) 5
Приложение А Значения pH реперного буферного раствора 5
Приложение Б Приготовление реперного буферного раствора 6

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

Государственная система обеспечения единства измерений

ШКАЛА pH ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

State system for ensuring the uniformity of measurements. pH Scale for aqueous solutions

Дата введения 1999—07—01

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий стандарт распространяется на шкалу pH водных растворов и устанавливает значения pH для воспроизведения этой шкалы в диапазоне от 0 до 14 в интервале температур от 0 до 95 °С.

Величина pH (водородного показателя) соответствует отрицательному десятичному логарифму активности ионов водорода в растворе

$$\mathrm{pH} = -\lg a_{\mathrm{H}}. \qquad (1)$$

Это только понятийное определение, так как уравнение (1) включает в себя активность ионов водорода, которая не может быть непосредственно измерена и должна быть рассчитана с использованием определенных приближений, например метода, описанного в приложении А.

В терминах концентраций уравнение (1) может быть переписано в следующем виде:

$$\mathrm{pH} = -\lg(c_{\mathrm{H}} y_{\mathrm{H}} / c^{0}) \qquad (2)$$

или

$$\mathrm{pH} = -\lg (m_{\mathrm{H}}\, \gamma_{\mathrm{H}} / m^{0}), \qquad (3)$$

где c^{0} — молярная концентрация ионов водорода в стандартном состоянии, равная 1 моль·дм^{3};

c_{H} — молярная концентрация ионов водорода, моль·дм^{3};

m^{0} — моляльность ионов водорода в стандартном состоянии, равная 1 моль· кг$^{-1}$;

m_{H} — моляльность ионов водорода, моль· кг$^{-1}$;

y_{H}, γ_{H} — коэффициенты активности ионов водорода в двух системах выражения концентрации.

2 ИНСТРУМЕНТАЛЬНОЕ (ПРАКТИЧЕСКОЕ) ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗНАЧЕНИЙ pH

Измеряют электродвижущие силы (ЭДС) $E(X)$ и $E(S)$ каждой из двух ячеек (I и II) с жидкостным соединением, содержащих исследуемый раствор X и эталонный буферный раствор S соответственно:

Электрод сравнения	KCl (водный раствор концентрацией не менее 3,5 моль·кг$^{-1}$)	Раствор X	H_2 (101325 Па)	Pt	I
Электрод сравнения	KCl (водный раствор концентрацией не менее 3,5 моль·кг$^{-1}$)	Раствор S	H_2 (101325 Па)	Pt	II

Температура обеих ячеек I и II должна быть одинаковой и давление водорода на водородных электродах идентичным. Солевые мостики заполняют концентрированным раствором KCl.

Значение pH раствора X, pH(X), связано со значением pH эталонного раствора S, pH(S), следующим образом:

Издание официальное

$$pH(X) = pH(S) + \frac{E(S) - E(X)}{(RT/F)\ln 10}, \qquad (4)$$

где R — универсальная газовая постоянная, равная (8,314510±0,000070) Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$;

T — термодинамическая температура, К;

F — константа Фарадея, равная (9,648530±0,000002) 10^4 Кл·моль$^{-1}$.

Величину $(RT/F)\ln 10 = k$ называют коэффициентом наклона; его значения в температурном интервале от 0 до 95 °С приведены в таблице А.1 приложения А.

Любые различия диффузионного потенциала жидкостного соединения между ячейками I и II включены в величину pH(X).

3 ШКАЛА pH

3.1 Реперный буферный раствор (РБР)

Шкала pH при некоторой заданной температуре определена уравнением (4) как прямая линия в координатах pH — $E(X)$ с наклоном k, проходящая через точку, соответствующую значению pH, приписанному реперному буферному раствору (приведено в таблице 1). В указанной точке значение $E(S)$ соответствует ЭДС ячейки II, содержащей реперный буферный раствор.

Таблица 1 — Значения pH реперного буферного раствора (РБР) — раствора гидрофталата калия с моляльностью 0,05 моль·кг$^{-1}$ при различных температурах

Температура, °С	pH(РБР)	Температура, °С	pH(РБР)	Температура, °С	pH(РБР)
0	4,000	35	4,018	65	4,10
5	3,998	37	4,022	70	4,12
10	3,997	40	4,027	75	4,14
15	3,998	45	4,038	80	4,16
20	4,001	50	4,050	85	4,18
25	4,005	55	4,064	90	4,21
30	4,011	60	4,080	95	4,24

Определение значений pH, приписанных реперному буферному раствору pH, проводят в ячейке III без переноса:

$$Pt \mid H_2 \text{ (газ, } p = 1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па)} \mid \text{ РБР, } Cl^- \mid AgCl \mid Ag \qquad \text{III}$$

Процедура определения описана в приложении А.

В качестве реперного буферного раствора следует использовать раствор гидрофталата калия с моляльностью 0,05 моль·кг$^{-1}$, приготовление и некоторые свойства которого приведены в приложении Б. Для этого раствора платиновый водородный электрод покрывают слоем губчатого палладия во избежание каталитического восстановления гидрофталата калия водородом. Расчет значения pH реперного буферного раствора включает условие Бейтса—Гуггенгейма для определения активности хлорид-ионов (уравнение А.4 приложения А).

3.2 Эталонные буферные растворы (ЭБР)

Значения pH также приписывают по результатам измерений в ячейке III шести другим буферным растворам, которые соответствуют определенным требованиям по воспроизводимости значений pH, стабильности, буферной емкости и простоте их изготовления. Эти растворы (в количестве семи, включая РБР) называют эталонными буферными растворами; экспериментально определенные значения pH, которые им приписаны, приведены в таблице 2.

Вычисленное по уравнению (4) на основе измеренных ЭДС ячеек I и II значение pH исследуемого водного раствора X может колебаться в зависимости от выбора эталонного буферного раствора в пределах ±0,02.

Эталонные буферные растворы используют для научных исследований и для проведения международных сличений.

3.3 Рабочие эталоны pH (РЭ)

Рабочие эталоны pH (РЭ) определяют как производные от реперного буферного раствора.

Приписанные им значения pH получают на основе измерений ЭДС в электрохимических ячейках I и II, где реализовано жидкостное соединение со свободной диффузией, и расчета по уравнению (4).

Число рабочих эталонов pH ограничено только определенными критериями к их приготовлению. Значения pH шестнадцати растворов РЭ приведены в таблице 3.

Таблица 2 — Значения pH(ЭБР) для эталонных буферных растворов

Температура, °С	Калий гидротартрат (насыщенный раствор при 25 °С) $KHC_4H_4O_6$	Калий дигидроцитрат (0,1 моль/кг) $KH_2C_6H_5O_7$	Калий гидрофталат (0,05 моль/кг) $KHC_8H_4O_4$	Натрий монотидрофосфат (0,025 моль/кг)+калий дигидрофосфат (0,025 моль/кг) $Na_2HPO_4+KH_2PO_4$	Натрий монотидрофосфат (0,03043 моль/кг)+калий дигидрофосфат (0,008695 моль/кг) $Na_2HPO_4+KH_2PO_4$	Натрий тетраборат (0,01 моль/кг) $Na2B_4O_7\times\times10H_2O$	Натрий гидрокарбонат (0,025 моль/кг)+натрий карбонат (0,025 моль/кг) $NaHCO_3+Na_2CO_3$
0	—	3,863	4,000	6,984	7,534	9,464	10,317
5	—	3,840	3,998	6,951	7,500	9,395	10,245
10	—	3,820	3,997	6,923	7,472	9,332	10,179
15	—	3,802	3,998	6,900	7,448	9,276	10,118
20	—	3,788	4,001	6,881	7,429	9,225	10,062
25	3,557	3,776	4,005	6,865	7,413	9,180	10,012
30	3,552	3,766	4,011	6,853	7,400	9,139	9,966
35	3,549	3,759	4,018	6,844	7,389	9,102	9,926
37	3,548	3,756	4,022	6,841	7,386	9,088	9,910
40	3,547	3,754	4,027	6,838	7,380	9,068	9,889
50	3,549	3,749	4,050	6,833	7,367	9,011	9,828
60	3,560	—	4,080	6,836	—	8,962	—
70	3,58	—	4,12	6,85	—	8,92	—
80	3,61	—	4,16	6,86	—	8,88	—
90	3,65	—	4,21	6,88	—	8,85	—
95	3,67	—	4,24	6,89	—	8,83	—

Примечание — Неопределенность значений pH составляет:
±0,003 — при температуре 25 °С;
±0,005 — в интервале температур от 0 до 60 °С, кроме температуры 25 °С;
±0,009 — в интервале температур от 60 до 95 °С.

Таблица 3 — Значения pH (PS) для рабочих эталонов

Температура, °С	Калий тетраоксалат (0,1 моль/кг) $KH_3(C_2O_4)_2\times 2H_2O$	Калий тетраоксалат (0,05 моль/кг) $KH_3(C_2O_4)_2\times 2H_2O$	Натрий гидродигликолят (0,05 моль/кг) $C_4H_5O_5Na$	Калий гидротартрат насыщенный раствор при 25 °С) $KHC_4H_4O_6$	Калий гидрофталат (0,05 моль/кг) $KHC_8H_4O_4$	Уксусная кислота (0,1 моль/дм^3)+ +натрий ацетат (0,1 моль/дм^3) $CH_3COOH+CH_3COONa$	Уксусная кислота (0,01 моль/дм^3)+ +натрий ацетат (0,01 моль/дм^3) $CH_3COOH+CH_3COONa$	Пиперазин фосфат (0,02 моль/кг) $C_4H_{10}N_2\times H_3PO_4$
0	—	—	—	—	4,000	4,664	4,729	—
5	—	—	3,466	—	3,998	4,657	4,722	6,477
10	—	1,638	3,470	—	3,997	4,652	4,717	6,419
15	—	1,642	3,476	—	3,998	4,647	4,714	6,364
20	1,475	1,644	3,484	—	4,001	4,645	4,712	6,310
25	1,479	1,646	3,492	3,556	4,005	4,644	4,713	6,259
30	1,483	1,648	3,502	3,549	4,011	4,643	4,715	6,209
37	1,490	1,649	3,519	3,544	4,022	4,647	4,722	6,143
40	1,493	1,650	3,527	3,542	4,027	4,650	4,726	6,116
50	1,503	1,653	3,558	3,544	4,050	4,663	4,743	6,030
60	1,513	1,660	3,595	3,553	4,080	4,684	4,768	5,952
70	1,52	1,67	—	3,57	4,12	4,71	4,80	—
80	1,53	1,69	—	3,60	4,16	4,75	4,84	—
90	1,53	1,72	—	3,63	4,21	4,80	4,88	—
95	1,53	1,73	—	3,65	4,24	4,83	4,91	—

Окончание табл. 3

Температура, °С	Натрий моногидрофосфат (0,025 моль/кг)+ +калий дигидрофосфат (0,025 моль/кг) $Na_2HPO_4+KH_2PO_4$	Натрий моногидрофосфат (0,03043 моль/кг)+ +калий дигидрофосфат (0,008695 моль/кг) $Na_2HPO_4+KH_2PO_4$	Натрий моногидрофосфат (0,04 моль/кг)+ +калий дигидрофосфат (0,01 моль/кг) $Na_2HPO_4+KH_2PO_4$	Трис гидрохлорид (0,05 моль/кг)+ +трис* (0,01667 моль/кг)	Натрий тетраборат (0,05 моль/кг) $Na_2B_4O_7\times 10H_2O$	Натрий тетраборат (0,01 моль/кг) $Na_2B_4O_7\times 10H_2O$	Натрий гидрокарбонат (0,025 моль/кг)+ +натрий карбонат (0,025 моль/кг) $NaHCO_3+Na_2CO_3$	Кальций гидроксид (насыщенный раствор при 20 °С) $Ca(OH)2$
0	6,961	7,506	—	8,399	9,475	9,451	10,273	13,360
5	6,935	7,482	7,512	8,238	9,409	9,388	10,212	13,159
10	6,912	7,460	7,488	8,083	9,347	9,329	10,154	12,965
15	6,891	7,441	7,466	7,933	9,288	9,275	10,098	12,780
20	6,873	7,423	7,445	7,788	9,233	9,225	10,045	12,602
25	6,857	7,406	7,428	7,648	9,182	9,179	9,995	12,431
30	6,843	7,390	7,414	7,513	9,134	9,138	9,948	12,267
37	6,828	7,369	7,404	7,332	9,074	9,086	9,889	12,049
40	6,823	—	—	7,257	9,051	9,066	9,866	11,959
50	6,814	—	—	7,018	8,983	9,009	9,800	11,678
60	6,817	—	—	6,794	8,932	8,965	9,753	11,423
70	6,83	—	—	—	8,90	8,93	9,73	11,19
80	6,85	—	—	—	8,88	8,91	9,73	10,98
90	6,90	—	—	—	8,84	8,90	9,75	10,80
95	6,92	—	—	—	8,89	8,89	9,77	10,71

* 2-амино-2-(гидроксиметил)-1,3-пропандиол или трис(гидроксиметил)аминометан.

Примечание — Неопределенность значений pH составляет:
±0,003 — при температуре 25 °С;
±0,005 — в интервале температур от 0 до 60 °С, кроме температуры 25 °С;
±0,009 — в интервале температур от 60 до 95 °С.

4 ИНФОРМАЦИЯ, ПРЕДСТАВЛЯЕМАЯ ПРИ ЗАПИСИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ pH(X)

Буферные растворы, использованные для градуировки pH-метра, представляют с результатами измерения в следующем виде:

Система градуирована по РБР

с pH(РБР) = ... при ... К.

Система градуирована по двум эталонным буферным растворам

с $pH(ЭБР_1)$ = ... и $pH(ЭБР_2)$ = ... при ... К.

Система градуирована по двум рабочим эталонам pH

с $pH(РЭ_1)$ = ... и $pH(РЭ_2)$ = ... при ... К.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(справочное)

ЗНАЧЕНИЯ pH РЕПЕРНОГО БУФЕРНОГО РАСТВОРА

Процедура определения значений pH реперного буферного раствора, приведенных в таблице 1, основана на измерениях ЭДС ячейки III:

$$Pt \mid H_2 \text{ (газ, } p = 1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па)} \mid \text{РБР, } Cl^- \ (m_{Cl}) \mid AgCl \mid Ag \qquad \text{III}$$

при трех разных значениях концентрации хлорид-ионов m_{Cl} = 0,005 моль/кг; 0,010 моль/кг и 0,015 моль/кг.

ЭДС E ячейки III определяют по уравнению:

$$E = E^0 - k \cdot \lg [m_H \, m_{Cl} \, \gamma_H \, \gamma_{Cl} / (m^0)^2], \qquad (A.1)$$

где k — коэффициент наклона;

$m_{H,Cl}\,\gamma_{H,Cl}$ — моляльности и коэффициенты активности соответствующих ионов;

m^0 — моляльность ионов в стандартном состоянии, численно равная 1 моль·кг$^{-1}$;

E^0 — стандартная ЭДС ячейки с водородным и хлорсеребряным полуэлементами (так как по определению стандартный потенциал водородного электрода равен нулю при всех температурах, то E^0 соответствует стандартному потенциалу хлорсеребряного электрода), зависимость которой от температуры представлена в таблице А.1.

Значение величины E^0 определяют на основе измеренной ЭДС ячейки IV:

$$Pt \mid H_2 \text{ (газ, } p = 1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па)} \mid HCl \text{ (0,01 моль/л)} \mid AgCl \mid Ag \qquad \text{IV}$$

и вычисляют по уравнению (А.1), учитывая, что $\gamma_H \gamma_{Cl} = \gamma_\pm^2$, где $\gamma_\pm$ — средний ионный коэффициент активности соляной кислоты данной концентрации.

Уравнение (А.1) можно привести к следующему виду:

$$-\lg (m_H \, \gamma_H \, \gamma_{Cl} / m^0) = (E - E^0)/k + \lg (m_{Cl} / m^0). \qquad (A.2)$$

Значение величины минус $\lg (m_H \, \gamma_H \, \gamma_{Cl} / m^0) = -\lg (a_H \, \gamma_{Cl})$ находят для трех концентраций хлорид-ионов m_{Cl}. По этим точкам в координатах минус $\lg (m_H \, \gamma_H \, \gamma_{Cl} / m^0) = f(m_{Cl})$ проводят экстраполяцию к $m_{Cl} \to 0$. Значения pH реперного буферного раствора вычисляют по формуле

$$pH = -\lg (a_H \, \gamma_{Cl})_{m_{Cl} \to 0} + \lg (\gamma_{Cl})_{m_{Cl} \to 0}, \qquad (A.3)$$

где ионный коэффициент активности хлорид-ионов γ_{Cl} можно вычислить по условию Бейтса—Гуггенгейма по формуле

$$\lg \gamma_{Cl} = - A (I / m^0)^{1/2} / [1 + 1,5 (I / m^0)^{1/2}] \quad (A.4)$$

$$(I \le 0,1 \text{ моль/кг}),$$

где I — ионная сила раствора;
A — константа Дебая—Хюккеля (таблица А.1).

Таблица А.1 — Зависимость стандартной ЭДС E^0, коэффициента наклона k и константы Дебая—Хюккеля A от температуры

Температура, °С	E^0, мВ	Коэффициент наклона k, мВ	A
0	236,55	54,199	0,4918
5	234,13	55,191	0,4952
10	231,42	56,183	0,4988
15	228,57	57,175	0,5026
20	225,57	58,168	0,5066
25	222,34	59,160	0,5108
30	219,04	60,152	0,5150
35	215,65	61,144	0,5196
40	212,08	62,136	0,5242
45	208,35	63,128	0,5291
50	204,49	64,120	0,5341
55	200,56	65,112	0,5393
60	196,49	66,104	0,5448
70	187,82	68,089	0,5562
80	178,73	70,073	0,5685
90	169,52	72,057	0,5817
95	165,11	73,049	0,5886

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(справочное)

ПРИГОТОВЛЕНИЕ РЕПЕРНОГО БУФЕРНОГО РАСТВОРА

Для приготовления реперного буферного раствора рекомендуется использовать гидрофталат калия*. Значение pH его раствора с моляльностью 0,05 моль · кг$^{-1}$, определенное по приложению А, не должно отличаться при 25 °С более чем на ±0,003 от значения 4,005. Значения при других температурах должны соответствовать данным таблицы 1 настоящего стандарта с максимальным отклонением ±0,005 в интервале температур от 0 до 60 °С (кроме температуры 25 °С) и ±0,009 — в интервале температур от 60 до 95 °С.

Перед взвешиванием навески для приготовления реперного буферного раствора необходимо высушить гидрофталат калия в течение двух часов при 110 °С. Используемая для разведения вода должна иметь удельную электропроводность $\chi \le 2 \cdot 10^{-4}$ Ом$^{-1}$ · м$^{-1}$ при 20 °С. РБР готовят растворением 10,138 г гидрофталата калия в воде и доведением затем объема раствора до 1 л при температуре 20 °С. Молярная концентрация этого раствора равна 0,04964 моль · л$^{-1}$ и плотность его — 1,00300 г·см$^{-3}$ при 20 °С.

* Рекомендуется использовать гидрофталат калия, поверенный в ГМНЦ ВНИИФТРИ.

УДК 543.257.1.085:006.354 МКС 71.040.40 Т88.5 ОКСТУ 0008

Ключевые слова: буферные растворы, реперный буферный раствор, эталонные буферные растворы, рабочие эталоны pH, шкала pH, электрохимическая ячейка

Редактор *Т.А. Леонова*
Технический редактор *Н.С. Гришанова*
Корректор *В.И. Варенцова*
Компьютерная верстка *Л.А. Круговой*

Подписано в печать 26.03.2007. Формат 60×84$^1/_8$. Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 0,99. Тираж 116 экз. Зак. 278. С 3859.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
www.gostinfo.ru info@gostinfo.ru
Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ.
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6

gost.e-ecolog.ru