

电解质溶液渗透系数理论在水分活度等物理化学特性量计量中的应用



王海峰, 李佳

中国计量科学研究院, 北京 100029

【摘要】 渗透系数(ϕ)反映了电解质溶液中溶剂偏离理想溶液的程度。渗透系数可采用蒸气压法和电动势法等多种方法测定。美国国家标准局统计了已发表的数据,以每种电解质溶液的多套科学数据的平均值,作为该电解质溶液的渗透系数的标准值,并给出了渗透系数的标准偏差。该渗透系数的标准数据以德拜-休克尔公式的形式表达,方便使用者代入电解质溶液的质量摩尔浓度计算对应的渗透系数。渗透系数可用于计算电解质溶液的水分活度和冰点,从而为相关特性量标准溶液定值,分别用于校准相关特性量的测量仪器。在众多的电解质中,最常用的是氯化钠。国际标准和国家标准规定的上述特性量的标准值,和根据渗透系数标准数据计算得到的结果一致性良好。根据渗透系数标准数据计算相关特性量的标准值,能够通过渗透系数标准数据间接地溯源至蒸气压和电动势等量值的 SI 单位。

【关键词】 计量学; 渗透系数; 水分活度; 冰点; 标准溶液

【中图分类号】 TB99

【文献标识码】 A

【文章编号】 2096-9015(2024)12-0045-06

DOI: 10.12338/j.issn.2096-9015.2024.0191

【引用本文】 王海峰, 李佳. 电解质溶液渗透系数理论在水分活度等物理化学特性量计量中的应用 [J]. 计量科学与技术, 2024, 68(12): 45-50.

Application of Osmotic Coefficient Theory in the Metrology of Water Activity and Other Physical and Chemical Quantities in Electrolyte Solutions

WANG Haifeng, LI Jia

National Institute of Metrology, Beijing 100029, China

【Abstract】 The osmotic coefficient (ϕ) reflects the degree to which the solvent in an electrolyte solution deviates from ideal solution behavior. The osmotic coefficient can be determined by various methods such as the vapor pressure method and the electromotive force method. The U.S. National Bureau of Standards (NBS) compiled published data and, based on statistical analysis, provided reference values of osmotic coefficients for various electrolyte solutions, using the average of multiple scientific datasets as the standard value for each electrolyte solution, along with the standard deviation. This reference data is expressed in the form of the Debye-Hückel equation, allowing users to calculate the corresponding osmotic coefficient by substituting the molality of the electrolyte solution into the equation. The osmotic coefficient can be used to calculate the water activity and freezing point of electrolyte solutions, thereby determining the standard values of these quantities for reference solutions, which can be used to calibrate measurement instruments for these properties. Sodium chloride is the most commonly used electrolyte. The reference values specified by relevant international and national standards are in good agreement with the results calculated using the reference data of the osmotic coefficient. Calculating the standard values of related physical and chemical quantities using the reference data of the osmotic coefficient allows for indirect traceability to SI units such as vapor pressure and electromotive force.

【Key words】 metrology, osmotic coefficient, water activity, freezing point, reference solutions

收稿日期: 2024-06-15; 修回日期: 2024-07-15

基金项目: 中国计量科学研究院自筹基本业务经费(AKYZZ2331-23)。

作者简介: 王海峰(1978-), 中国计量科学研究院副研究员, 研究方向: 水分和有机元素计量技术, 邮箱: wanghf@nim.ac.cn。

1 电解质溶液渗透系数理论

溶剂 A 和溶质 B 构成溶液。假设该溶液为理想溶液,则溶质 B 的化学势(μ_B)可由式(1)表达^[1]。

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln x_B \quad (1)$$

式中, μ_B 是组分 B 的化学势; μ_B^* 是组分 B 在标准状态下的化学势; R 是气体常数; T 是热力学温度; x_B 是组分 B 在溶液中的摩尔分数。

真实溶液偏离了理想溶液的行为,因此引入了活度(a)的概念^[1],如式(2)所示。

$$a_B = \gamma x_B \quad (2)$$

式中, a_B 是组分 B 的活度; γ 是活度系数。因此式(1)改写为:

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln a_B = \mu_B^* + RT \ln \gamma x_B$$

真实溶液的浓度越稀,溶质的活度系数就越接近于 1,活度和摩尔分数近似相等,其行为越接近理想溶液。浓度越高,活度系数就越偏离 1,真实溶液

$$\phi = 1 - 2.30585 \left\{ \frac{|z_+ z_-| A}{(B^*)^3 m} \left[(1 + B^* \sqrt{m}) - 4.60517 \log(1 + B^* \sqrt{m}) - \frac{1}{(1 + B^* \sqrt{m})} \right] \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \beta m - \frac{2}{3} C m^2 - \frac{3}{4} D m^3 - \frac{4}{5} E m^4 - \frac{5}{6} F m^5 - \frac{6}{7} G m^6 \right\} \quad (4)$$

式中, ϕ 是渗透系数; z_+ 和 z_- 分别是 1mol 电解质电离出的阳离子和阴离子的摩尔数,对于单电荷阳离子和单电荷阴离子构成的电解质, z_+ 和 z_- 均为 1; A 是常数,等于 0.5108(25℃ 时)^[1]; m 是电解质质量摩尔浓度(即溶液中溶质的物质的量(mol)和溶剂的质量(kg)的比值(molality),单位是(mol/kg)); B^* 、 β 、 C 、 D 、 E 、 F 和 G 是常数。

每一种电解质都有对应的德拜-休克尔方程,其中的 B^* 等参数是根据渗透系数的实测数据拟合得到的。

2 渗透系数的测定

电解质溶液的渗透系数有多种测量方法,包括凝固点下降法、蒸气压法和电动势法等^[1]。以氯化氢(HCl)溶液为例介绍电动势法测量渗透系数的原理^[1]。设计一种原电池,以铂(Pt)电极为正极,以氯化银/银(AgCl(s), Ag(s))复合电极为负极,以氯化氢溶液为电解液;氢气(H₂)在铂电极表面被氧化生成氢离子(H⁺),银离子(Ag⁺)在氯化银/银电极表面被还原生成银(Ag)。该原电池的结构表达为: Pt, H₂(g) | HCl(m) | AgCl(s), Ag(s)。根据电化学基本原理,

的行为偏离理想溶液的程度越高,其活度就无法用摩尔分数近似。活度系数理论能够合理地解释电解质溶液的行为,并用于计算电解质溶液的多种特性量。

渗透系数(ϕ)是反映溶剂偏离理想溶液程度的一个量^[1],如式(3)所示。

$$\phi = \frac{\mu_A^* - \mu_A}{RT \ln x_A} \quad (3)$$

式中, ϕ 是组分 A 的渗透系数; μ_A^* 是组分 A 在标准状态下的化学势; μ_A 是组分 A 的化学势; x_A 是组分 A 在溶液中的摩尔分数^[1]。

活度系数(γ)和渗透系数(ϕ)分别反映溶质和溶剂偏离理想溶液的程度。对于特定的电解质溶液, γ 和 ϕ 之间可以互相换算。活度系数理论在教学、研究和实践中应用较多,相关的报道较多;相比之下,渗透系数理论的报道较少。电解质溶液的渗透系数可用于计算多个物理化学特性量^[1]。

电解质溶液的渗透系数可以根据德拜-休克尔(Debye-Hückel)方程计算得到^[1],如式(4)所示。

可以用原电池的标准电势(E°)、H⁺和 Cl⁻的质量摩尔浓度(m_H 和 m_{Cl}),以及 H⁺和 Cl⁻的活度系数(γ_H 和 γ_{Cl}),计算原电池的实际电势(E),如式(5)所示^[1]。

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln m_H m_{Cl} \gamma_H \gamma_{Cl} \quad (5)$$

式中, E 为原电池的实际电势,mV; E° 为原电池的标准电势,mV; R 为气体常数,8.314J/mol·K; T 为温度,K; F 为法拉第常数,96485C/mol; m_H 为 H⁺的质量摩尔浓度,mol/kg; m_{Cl} 为 Cl⁻的质量摩尔浓度,mol/kg; γ_H 为 H⁺的活度系数; γ_{Cl} 为 Cl⁻的活度系数。

以 m_{HCl} (HCl的质量摩尔浓度)为横坐标,以 $(E + (RT/F) \ln m_H m_{Cl})$ 为纵坐标作图,当 m_{HCl} 为 0 时,曲线的截距即为 E° 。已知 E° ,再将 m_H 和 m_{Cl} 代入式(5),即可计算得到对应的氯化氢溶液的活度系数(γ ,等于 $\gamma_H \gamma_{Cl}$)^[1]。

已知活度系数(γ),可以根据式(6)计算渗透系数(ϕ)^[1]。

$$\phi = 1 + \frac{2.302585}{m} \int_0^m m d \log \gamma \quad (6)$$

综上所述,可以根据原电池的电势计算不同浓度

的活度系数,进而计算渗透系数。渗透系数的结果溯源至电势上。由于电势测量结果具有较高的准确度,因此电动势法测定的渗透系数结果准确度较高。

此外,凝固点下降法可以通过电解质水溶液的凝固点计算渗透系数,其结果溯源至温度;蒸气压法可以通过电解质溶液的蒸气压计算水分活度,进而计算渗透系数,其结果溯源至压力。具体方法详见参考文献 [1]。

3 渗透系数的标准数据

20 世纪初,电解质溶液理论日臻成熟,众多电化学家采用电势法测定了多种电解质溶液在不同浓度下的渗透系数,积累了多套可靠的科学数据。蒸气压法经过长时间的发展日臻成熟。众多物理化学家采用蒸气压法测定了电解质溶液的水分活度,进而计算其渗透系数。另外,还有物理化学家还用凝

固点下降法等其他方法测定了渗透系数。鉴于多种原理完全独立的直接测量方法测定的、时间跨度近 50 年的、多达数十套的数据一致性良好,科学界逐渐形成了电解质溶液渗透系数的标准数据。在 1972 年,美国标准局(National Bureau of Standards, NBS)的 Walter J. Hamer 和 Yung-Chi Wu 统计了已发表的数据,以每种电解质溶液的多套科学数据的平均值,作为该电解质溶液的渗透系数的标准值,发表在期刊 Journal of Physical and Chemical Reference Data 上 [1]。该标准数据涉及的电解质均由单电荷阳离子和单电荷阴离子组成,包括酸、碱、碱金属盐以及铵盐等,共计 80 余种,覆盖常见单电荷电解质 [1]。数据是以德拜-休克尔方程的形式表达,给出了 B^* 等参数的量值。例如,氯化钠(NaCl)的渗透系数标准数据是 23 套数据的平均结果,质量摩尔浓度在(0.001-6.0)mol/kg 范围内,具体如式(7)所示 [1]。

$$\phi = 1 - 2.30585 \left\{ \begin{aligned} & \frac{0.5108}{1.4495^3 m} \left[(1 + 1.4495 \sqrt{m}) - 4.60517 \log(1 + 1.4495 \sqrt{m}) - \frac{1}{(1 + 1.4495 \sqrt{m})} \right] \\ & - \frac{1}{2} \times 0.020442m - \frac{2}{3} \times 0.0057927m^2 + \frac{3}{4} \times 0.00028860m^3 \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

这些数据的测量方法、作者、文献出处和发表时间见表 1。

表 1 NaCl 渗透系数原始数据的来源

Tab.1 Source of original data on the osmotic coefficient of NaCl

编号	测量方法	作者	年代
1	电势法	Allmand, Polack ^[2]	1919
2	电势法	Harned ^[3]	1929
3	电势法	Harned, Nims ^[4]	1932
4	电势法	Brown, MacInnes ^[5]	1935
5	电势法	Sakong, Huang	1962
6	电势法	Lebed, Aleksandrov	1964
7	电势法	Wilke, Schränkler	1932
8	电势法	Janz, Gordon ^[6]	1943
9	电势法	Caramazza	1960
10	电势法	Getman ^[7]	1920
11	电势法	Haas, Jellinek	1932
12	双温法	Stokes ^[8]	1947
13	扩散法	Harned ^[9]	1959
14	蒸气压法	Negus	1922
15	蒸气压法	Pearce, Nelson ^[10]	1932
16	蒸气压法	Olynyk, Gordon ^[11]	1943
17	蒸气压法	Petit ^[12]	1965
18	露点法	Hepburn ^[13]	1928
19	等压法	Robinson, Sinclair ^[14]	1934
20	等压法	Scatchard, Hamer ^[15]	1938
21	等压法	Robinson ^[16]	1939
22	等压法	Janis, Ferguson ^[17]	1939
23	等压法	Robinson ^[18]	1945

此外, Walter 等还给出了渗透系数的标准偏差 [1], 用于估计渗透系数标准值的重复性引入的不确定度。综上所述,这套标准数据来自多种独立的测量方法,由多个科学家团队贡献,时间跨度长,因此数据准确可靠。该套数据一经发布,就得到了物理化学领域的广泛认可,为统一量值、提高准确度,做出了重要贡献。

4 根据渗透系数计算多种物理化学量

4.1 计算水分活度

水分活度等于与被测样品平衡的空气中水的蒸汽压(P)与纯水的蒸汽压(P°)之比。食品中微生物的生物活性、化学反应和酶促反应活性都受到水分活度的影响。因此,水分活度是评价食品中微生物稳定性,从而评价食品保质期和安全性的一个重要参数之一。水分活度仪通常采用电容式、电阻式或冷镜露点式湿度传感器,测量与样品平衡的空气中的相对湿度,以此作为水分活度。电解质不饱和溶液可以作为水分活度的标准溶液,用于校准水分活度仪。

根据电解质溶液理论,盐溶液的水分活度(a)可以用该溶液的质量摩尔浓度(m)和对应的渗透系数(ϕ)计算,如式(8)所示 [1]。

$$a = e^{-0.001 \times m \nu \phi M_{H_2O}} \quad (8)$$

式中, a 是水分活度; m 是盐的质量摩尔浓度, mol/kg; ν 是 1mol 电解质产生的离子的摩尔数, 对于 NaCl, $\nu=2$; ϕ 是渗透系数; M_{H_2O} 是水的分子量, $M_{H_2O}=18.0154$ g/mol。

例如, 已知 NaCl 的质量摩尔浓度 (m) 为 1.00 mol/kg, 代入式(7), 得到渗透系数(ϕ)等于 0.936; 将 ϕ 的结果代入式(8), 得到溶液水分活度为 0.9668。

表 2 列出了 ISO 21807 推荐的不同浓度的 NaCl 标准溶液的水分活度和根据 ϕ 标准数据计算得到的水分活度^[19]。如表 2 所示, ISO 21807 的推荐值和计算值之间的偏差不超过 0.000 1, 一致性良好。

表 2 NaCl 溶液水分活度的计算值

Tab.2 Calculated values of water activity of NaCl aqueous solution

质量摩尔浓度 (mol/kg)	质量百分数	ISO 21807推荐的水分活度 ^[19]	ϕ 标准数据	根据 ϕ 标准数据计算得到的水分活度
0.1	0.58%	0.9966	0.933	0.9966
0.2	1.15%	0.9934	0.924	0.9934
0.3	1.72%	0.9900	0.921	0.9901
0.4	2.28%	0.9868	0.921	0.9868
0.5	2.84%	0.9835	0.922	0.9835
0.6	3.39%	0.9802	0.923	0.9802
0.7	3.93%	0.9769	0.926	0.9769
0.8	4.47%	0.9736	0.929	0.9736
0.9	5.00%	0.9702	0.932	0.9702
1.0	5.52%	0.9669	0.936	0.9668
1.2	6.55%	0.9601	0.944	0.9600
1.4	7.56%	0.9532	0.953	0.9531
1.6	8.55%	0.9461	0.963	0.9460
1.8	9.52%	0.9389	0.973	0.9388
2.0	10.46%	0.9316	0.984	0.9315
2.2	11.39%	0.9242	0.995	0.9241
2.4	12.30%	0.9166	1.007	0.9166
2.6	13.19%	0.9089	1.020	0.9089
2.8	14.06%	0.9011	1.032	0.9011
3.0	14.92%	0.8932	1.046	0.8931
3.2	15.75%	0.8851	1.059	0.8851
3.4	16.58%	0.8769	1.073	0.8768
3.6	17.38%	0.8686	1.087	0.8685
3.8	18.17%	0.8600	1.101	0.8600
4.0	18.95%	0.8515	1.116	0.8514
5.0	22.61%	0.8068	1.192	0.8068
6.0	25.97%	0.7598	1.270	0.7599

NBS 发布的标准数据中, NaCl 的渗透系数的数据来源多, 测定方法多, 渗透系数的标准偏差不得超过 6.40×10^{-4} , 方法间一致性好^[1]。如果用 100% 纯度的 NaCl 配制溶液, 可以用式(8)计算溶液的水分活度。然而, 实际 NaCl 不可避免地含有杂质。建

议使用 NaCl 纯度标准物质配制溶液, 例如中国计量科学研究院研制的 NaCl 纯度标准物质, 编号为 GBW 06103, 纯度为 99.992%, 扩展不确定度为 0.008%。用 NaCl 纯度标准物质配制 NaCl 溶液, 如果忽略杂质对渗透系数的影响, 可以根据式(9)计算 NaCl 溶液的水分活度。

$$a = e^{-0.001 \times m \nu \phi M_{H_2O} P} \quad (9)$$

式中, P 是 NaCl 的纯度, 单位是 g/g。

杂质对渗透系数的影响与杂质的种类和含量有关, 因此, 杂质含量越小, 纯度越高, 用式(4)计算得到的渗透系数误差就越小, 用式(9)计算得到的水分活度的误差亦越小。

然而, 饱和 NaCl 溶液的质量摩尔浓度为 6.144, 对应的渗透系数为 1.281, 计算得到的水分活度为 0.753, 想获得水分活度更低的标准溶液, 需要用其他电解质配制溶液。中国计量科学研究院用氯化锂 (LiCl) 配制了不饱和溶液, 作为水分活度标准物质, 根据 NBS 的 ϕ 标准数据, 计算其水分活度标准值, 分别为 0.250 和 0.500, 结果如表 3 所示^[20]。

表 3 不饱和盐溶液的溶质、浓度、渗透系数和水分活度
Tab.3 Solutes, concentrations, osmotic coefficients, and water activities of unsaturated salt solutions

溶质	质量摩尔浓度(mol/kg)	渗透系数	水分活度
LiCl	13.481	2.851	0.250
LiCl	8.533	2.251	0.500
NaCl	5.953	1.266	0.762
NaCl	5.209	1.208	0.797
NaCl	4.029	1.118	0.850
NaCl	2.825	1.034	0.900
NaCl	1.487	0.957	0.950

除了不饱和盐溶液之外, NBS 标准数据还包括了各种电解质的饱和溶液的 ϕ 值, 可代入式(8)计算其水分活度^[1]。其量值与 ISO 21807 提供的饱和盐溶液水分活度的标准值高度一致^[19]。

综上所述, 采用 NBS 提供的电解质溶液的渗透系数标准数据, 可以准确计算溶液的水分活度, 从而为水分活度标准溶液定值, 用于水分活度仪的日常校准和方法核校。

4.2 计算冰点

根据凝固点下降原理, 电解质溶液的凝固点 (T_m) 低于纯水的凝固点 (T_0), 凝固点(冰点)下降的幅度 ($T_0 - T_m$, 即 θ) 按照式(10)计算。

$$\theta = \phi \nu \delta m \quad (10)$$

式中, θ 是电解质溶液凝固点(冰点)下降值, K ; ϕ 是渗透系数; ν 是 1mol 电解质生成的离子的摩尔数, 对于单电荷阳离子和单电荷阴离子构成的电解质, $\nu=2$; δ 是与溶剂相关的常数, 对于水, $\delta=1.858$; m 是电解质的质量摩尔浓度, mol/kg。

表 4 列出了 GB5413.38 规定的不同浓度的 NaCl 标准溶液的冰点和 ϕ 标准数据计算得到的冰点^[21]。如表 4 所示, GB5413.38 的推荐值和计算值之间的偏差不超过 7mK, 一致性良好。

表 4 NaCl 溶液的质量分数、质量摩尔浓度和冰点下降值

Tab.4 Mass fractions, molalities, and freezing point depressions of NaCl solutions

质量摩尔浓度 (mol/kg)	质量百分数	GB5413.38 规定的冰点 ^[22] (mK)	ϕ 标准数据	根据 ϕ 标准数据计算得到的冰点 (mK)
0.1165	0.676%	400	0.9305	403
0.1189	0.690%	408	0.9302	411
0.1315	0.763%	450	0.9288	454
0.1465	0.849%	500	0.9274	505
0.1495	0.866%	510	0.9271	515
0.1501	0.870%	512	0.9270	517
0.1525	0.884%	520	0.9268	525
0.1555	0.901%	530	0.9266	536
0.1585	0.918%	540	0.9264	546
0.1616	0.935%	550	0.9261	556
0.1637	0.948%	557	0.9260	563
0.1767	1.022%	600	0.9251	607

采用 NBS 提供的电解质溶液的渗透系数标准数据, 可以准确计算溶液的冰点, 从而为冰点标准溶液定值, 用于生乳冰点仪的日常校准和方法核验。

5 总结

综上所述, 渗透系数反映了电解质溶液中溶剂偏离理想溶液的程度。渗透系数可用于计算电解质溶液的水分活度和冰点, 从而为相关特性量标准溶液定值, 分别用于校准相关特性量的测量仪器。在众多的电解质中, 最常用的是 NaCl。渗透系数可采用蒸气压法和电动势法等多种方法测定。美国 NBS 统计了已发表的数据, 以每种电解质溶液的多套科学数据的平均值, 作为该电解质溶液的渗透系数的标准值, 并给出了渗透系数的标准偏差。该渗透系数的标准数据以德拜-休克尔公式的形式表达, 方便使用者代入电解质溶液的质量摩尔浓度计算对应的渗透系数。相关国际标准和国家标准规定的特

性的标准值, 是根据特定的科学文献报道的渗透系数计算得到的, 因此和根据渗透系数标准数据计算得到的结果一致性良好。根据渗透系数标准数据计算相关特性量的标准值, 能够通过渗透系数标准数据间接地溯源至蒸气压和电动势等量值的 SI 单位。由此可见, 经典的渗透系数理论在物理化学特性量计量中应用广泛, 众多物理化学工作者的科研成果凝结的渗透系数标准数据, 为当下物理化学特性量的准确测量提供了量值溯源保障。

参考文献

- [1] Hamer, W. J., Wu, Y. C. Osmotic Coefficients and Mean Activity Coefficients of Uni-univalent Electrolytes in Water at 25°C[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data 1, 1047 (1972).
- [2] Allmand, A. J., Polack, W. G. The free energy of dilution of aqueous sodium chloride solutions [J]. J. Chem. Soc., Trans. 1919: 1020-1039.
- [3] Harned, H. S. The electromotive forces of uni-univalent halides in concentrated aqueous solutions [J]. J. Am. Chem. Soc., 1929(2): 416-427.
- [4] Harned, H. S., Nims, L. F. The thermodynamic properties of aqueous sodium chloride solutions from 0 to 40° [J]. J. Am. Chem. Soc., 1932(2), 423-432.
- [5] Brown, A. S., Macinnes, D. A. The Determination of Activity Coefficients from the Potentials of Concentration Cells with Transference. I. Sodium Chloride at 25° [J]. J. Am. Chem. Soc. 1935(7), 1356-1362.
- [6] Janz, G. J., Gordon, A. R. The thermodynamics of aqueous solutions of sodium chloride at temperatures from 15-45° from e. m. f. measurements on cells with transference [J]. J. Am. Chem. Soc., 1943, 218-221.
- [7] Getman, F. H. The activities of the ions in aqueous solutions of some "strong" electrolytes [J]. J. Am. Chem. Soc. 192(8): 1556-1564.
- [8] Stokes, R. H. The Measurement of Vapor Pressures of Aqueous Solutions by Bi-thermal Equilibration Through the Vapor Phase[J]. J. Am. Chem. Soc., 1947(6): 1291-1296.
- [9] Harned, H. S. The Structure of Electrolytic Solutions [B]. edited by W. J. Hamer, Chap. 10, John Wiley & Sons, New York, N. Y., 1959.
- [10] Pearce, J. N., Nelson, A. F. The vapor pressures of aqueous solutions of lithium nitrate and the activity coefficients of some alkalisalts in solutions of high concentration at 25° [J]. J. Am. Chem. Soc., 1932(9): 3544-3555.
- [11] Olynyk, P., Gordon, A. R. The Vapor Pressure of Aqueous Solutions of Sodium Chloride at 20, 25 and 30° for Concentrations from 2 Molal to Saturation[J]. J. Am. Chem. Soc., 1943(2): 224-226.
- [12] Petit, M. C. A method for measurement of the activity of electrolytes solutions [J]. J. Chim. Phys-Chim. Biol., 1965: 1119-1125.

- [13] Hepburn, J. R. I., The vapour pressure of water over sulphuric acid-water mixtures at 25°C., and its measurement by an improved dew-point apparatus [J]. Proc. Phys. Soc. 1927(1): 249-256.
- [14] Robinson, R. A., Sinclair, D. A. The Activity Coefficients of the Alkali Chlorides and of Lithium Iodide in Aqueous Solution from Vapor Pressure Measurements [J]. J. Am. Chem. Soc. 1934(9): 1830-1835.
- [15] Scatchard, G., Hamer, W. J., Wood, S. E. Isotonic Solutions. I. The chemical potential of water in aqueous solutions of sodium chloride, potassium chloride, sulfuric acid, sucrose, urea and glycerol at 25° [J]. J. Am. Chem. Soc., 1938(12): 3061-3070.
- [16] Robinson, R. A. The activity coefficients of some alkali halides at 25° [J]. Trans. Faraday Soc., 1939: 1217-1220.
- [17] Janis, A. A., Ferguson, J. B., Sodium chloride solutions as an isopiestic standard [J]. Canadian J. Res., 1939(8): 215-230.
- [18] Robinson, R. A. The vapor pressures of solutions of potassium chloride and sodium chloride [J] Trans. Proc. Roy. Soc. New Zealand, 1945(2): 203 -217.
- [19] International standard organization. microbiology of food and animal feeding stuffs-determination of water activity: ISO 21807[S]. Geneva: International standard organization, 2004-09-29.
- [20] 郑涵, 王海峰, 张艾蕊, 等. 系列水分活度标准物质的研制 [J]. 化学试剂, 2024(3): 105-111.
- [21] 国家标准化委员会. 食品安全国家标准 生乳冰点的测定: GB 5413.38-2016 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [22] The United States Pharmacopeial Convention. United States Pharmacopeia, Physical tests, 785, Osmolality and osmolarity, USP 41, 6527-6529 [S]. Rockville: The United States Pharmacopeial Convention, 2024.

本文编辑: 江迪

(上接第 62 页)

- [21] 方小云, 王木平, 檀海兵, 等. 污染预警溯源仪在水污染排查中的应用研究 [J]. 区域治理, 2021(2): 140-143.
- [22] 黄彦捷, 李成辉, 周瑾艳, 等. 荧光光谱仪的校准方法研究及不确定度评定 [J]. 化学试剂, 2019, 41(5): 495-501.
- [23] 庞华锋, 姚辉璐, 杨庆怡, 等. 激光光镊拉曼光谱仪信噪比测量研究 [J]. 物理与工程, 2008, 18(5): 24-26.
- [24] 孙凤, 张佳仁, 庞永敏, 等. 光电比色多元素分析仪校准方法 [J]. 化学分析计量, 2019, 28(Z1): 75-77.
- [25] 林荣校. 环境监测结果低于最低检出限数据统计方法 [J]. 资源与环境, 2022, 48(10): 183-185.
- [26] 国家质量监督检验检疫总局. 测量仪器特性评定: JJF 1094-2002[S]. 北京: 中国计量出版社, 2002.
- [27] 陈利娟, 张天华, 陈涛, 等. 自动气象站蒸发示值重复性指标及校准方法研究 [J]. 气象科技, 2015, 43(3): 430-433.
- [28] 陈莉杰, 丁振良. 对测量仪器“示值重复性”评定方法的探讨 [J]. 仪器仪表学报, 2004, 25(6): 760-762.
- [29] 吴晓惠, 黄彬磊, 张佳仁, 等. 直接测汞仪的校准及检出限不确定度评定 [J]. 化学分析计量, 2019, 28(4): 103-106.
- [30] 张国城. 化学分析中检出限不确定度评定存在的误区 [J]. 计量技术, 2016(6): 71-73.
- [31] 林国辉. 冷原子吸收测汞仪检出限测量不确定度分析与评定 [J]. 计量与测试技术, 2020, 47(10): 108-112.
- [32] 蒋智慧, 刘聪云, 赵帅, 等. 离子色谱法测定矿井水中氰化物及不确定度评定 [J]. 给水排水, 2023, 59(S1): 266-272.
- [33] 李林璘, 李韬, 魏明明. 气相分子吸收光谱仪测定氨氮的检出限的不确定度评定 [J]. 工业计量, 2023, 33(S1): 87-88.
- [34] 中国合格评定国家认可委员会. 化学分析中不确定度的评估指南: CNAS-GL06[R]. 北京: 中国合格评定国家认可委员会, 2019.
- [35] 汪斌, 卢晓华. 一元线性校准曲线不确定度评定与适用条件的讨论 [J]. 计量科学与技术, 2022, 66(7): 45-49,44.

本文编辑: 江迪