

附件 6

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-20□□

代替 GB 6920-86

水质 pH 值的测定 电极法

Water quality—Determination of pH value—Electrode method

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

生态环境部 发布

目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 方法原理.....	1
5 干扰和消除.....	1
6 试剂和材料.....	2
7 仪器和设备.....	2
8 样品.....	3
9 分析步骤.....	3
10 结果表示.....	4
11 精密度和准确度.....	4
12 质量保证和质量控制.....	4
13 注意事项.....	5
附录 A（资料性附录） 标准缓冲溶液.....	6
附录 B（资料性附录） 常见的温度补偿方式.....	9

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护生态环境，保障人体健康，规范水中 pH 值的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定饮用水、地表水、地下水和污水中 pH 值的电极法。

本标准是对《水质 pH 值的测定 玻璃电极法》（GB 6920-86）的修订。

本标准首次发布于 1986 年，原起草单位为北京市环境保护监测中心。本次为第一次修订。

本次修订的主要内容如下：

——修订了方法的题目、适用范围、定义、方法原理以及样品保存条件。

——完善了标准缓冲溶液和实验用水的要求。

——细化了校准方法、样品测定方法和结果表示方法。

——增加了样品的采集、质量保证和质量控制以及注意事项等条款。

自本标准实施之日起，《水质 pH 值的测定 玻璃电极法》（GB 6920-86）废止。

本标准的附录 A 和附录 B 为资料性附录。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：天津市生态环境监测中心。

本标准验证单位：中国环境监测总站、国家环境分析测试中心、北京市环境保护监测中心、大连市生态环境事务服务中心、湖南省环境监测中心站和四川省环境监测总站。

本标准生态环境部 20□□年□□月□□日批准。

本标准自 20□□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 pH 值的测定 电极法

1 适用范围

本标准规定了测定水中 pH 值的电极法。

本标准适用于饮用水、地表水、地下水和污水 pH 值的测定。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ 493 水质 样品的保存和管理技术规定

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

pH 值 pH value

指水中氢离子活度的负对数。

4 方法原理

pH 值由测量电池的电动势而得。溶液每变化 1 个 pH 单位，在同一温度下电位差的改变是常数，据此在仪器上直接以 pH 的读数表示。

5 干扰和消除

5.1 水的颜色、浊度、胶体物质、氧化剂及还原剂均不干扰测定。

5.2 盐度超过 5‰时，采用耐高盐 pH 电极测量。

5.3 在 pH 值小于 1 的强酸性溶液中，会产生酸误差；在 pH 值大于 10 的强碱性溶液中，会产生钠差。可采用耐酸碱电极测量，也可以选择与被测溶液的 pH 相近似的标准缓冲溶液对仪器进行校准抵消干扰。

5.4 测定电解质低的样品时，采用低电解质 pH 电极测量。

5.5 测定含高浓度氟的酸性样品时，采用耐氢氟酸 pH 电极测量。

5.6 温度影响电极的电位和水的电离平衡，仪器具备的温度补偿功能可消除部分干扰。

6 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂。

6.1 实验用水：新制备的去除二氧化碳的蒸馏水。

将水注入烧杯中，煮沸 10 min，加盖放置冷却。临用现制。

6.2 邻苯二甲酸氢钾 ($C_8H_5KO_4$)。

于 $105^{\circ}C \sim 110^{\circ}C$ 下干燥 2 h，置于干燥器中保存、待用。

6.3 无水磷酸氢二钠 (Na_2HPO_4)。

于 $110^{\circ}C \sim 120^{\circ}C$ 下干燥 2 h，置于干燥器中保存、待用。

6.4 磷酸二氢钾 (KH_2PO_4)。

于 $110^{\circ}C \sim 120^{\circ}C$ 下干燥 2 h，置于干燥器中保存、待用。

6.5 四硼酸钠 ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)。

与饱和溴化钠（或氯化钠加蔗糖）溶液（室温）共同放置在干燥器中 48 h，使四硼酸钠晶体保持稳定。

6.6 标准缓冲溶液。

6.6.1 标准缓冲溶液 I： $c(C_8H_5KO_4) = 0.05 \text{ mol/L}$ ， $pH = 4.003$ ($25^{\circ}C$)。

称取 10.12 g 邻苯二甲酸氢钾 (6.2)，溶于水中，于 $25^{\circ}C$ 下转移至 1 L 容量瓶中稀释定容至标线。也可购买市售标准物质，按照说明书使用。

6.6.2 标准缓冲溶液 II： $c(Na_2HPO_4) = 0.025 \text{ mol/L}$ ， $c(KH_2PO_4) = 0.025 \text{ mol/L}$ ， $pH = 6.864$ ($25^{\circ}C$)。

分别称取 3.53 g 无水磷酸氢二钠 (6.3) 和 3.39 g 磷酸二氢钾 (6.4)，溶于水中，于 $25^{\circ}C$ 下转移至 1 L 容量瓶中稀释定容至标线。也可购买市售标准物质，按照说明书使用。

6.6.3 标准缓冲溶液 III： $c(Na_2B_4O_7) = 0.01 \text{ mol/L}$ ， $pH = 9.182$ ($25^{\circ}C$)。

称取 3.80 g 四硼酸钠 (6.5)，溶于水中，于 $25^{\circ}C$ 下转移至 1 L 容量瓶中稀释定容至标线，在聚乙烯瓶中密封保存。也可购买市售标准物质，按照说明书使用。

注 1：上述 pH 标准缓冲溶液于 $4^{\circ}C$ 以下冷藏可保存 2~3 个月。发现有混浊、发霉或沉淀等现象时，不能继续使用。

注 2：当被测样品 pH 值过高或过低时，可选用与其 pH 值相近的其他标准缓冲溶液，具体参见附录 A。

6.7 广泛 pH 值试纸。

7 仪器和设备

7.1 采样瓶：聚乙烯瓶。

7.2 酸度计：精度为 0.01 个 pH 单位，具有温度补偿功能，pH 范围从 0 至 14。

7.3 电极：分体式 pH 电极或复合 pH 电极。

7.4 磁力搅拌器：带聚乙烯包裹的搅拌子。

7.5 温度计： $0^{\circ}C \sim 100^{\circ}C$ 。

7.6 烧杯：聚乙烯或硬质玻璃材质，100 ml。

7.7 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 样品的采集

按照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定采集样品于采样瓶（7.1）中。如不能现场测定，采样后立即密封并记录采样时间（准确到小时）。

8.2 样品的保存

尽量现场测定。否则，按照 HJ 493 的相关规定保存样品。

9 分析步骤

9.1 测定前准备

按照电极（7.3）使用说明书对电极进行活化、使用和维护，确认仪器正常。现场监测还须确认仪器电量充足。

9.2 仪器校准

9.2.1 校准溶液

使用广泛 pH 值试纸（6.7）粗测样品的 pH 值，根据样品的 pH 值大小选择两种合适的校准用标准缓冲溶液（6.6）。两种标准缓冲溶液 pH 值相差约 3 个 pH 单位。样品 pH 值尽量在两种标准缓冲溶液 pH 值范围之间，若超出范围，样品 pH 值至少与其中一个标准缓冲溶液 pH 值之差不超过 2 个 pH 单位。

9.2.2 温度补偿

手动温度补偿的仪器，标准缓冲溶与样品保持同一温度，用温度计（7.5）测量并记录温度。校准时，将酸度计（7.2）的温度补偿旋钮调至该温度上。带有自动温度补偿功能的仪器，无须将标准缓冲溶与样品保持同一温度，按照仪器说明书进行操作。常见的温度补偿方式参见附录 B。

注：现场测定时必须使用带有自动温度补偿功能的仪器。

9.2.3 校准方法

采用两点校准法，按照仪器说明书选择校准模式，先用中性（或弱酸弱碱）标准缓冲溶液，再用酸性或碱性标准缓冲溶液校准。

- a) 将电极（7.3）浸入第一个标准缓冲溶液，缓慢水平搅拌，避免产生气泡，待读数稳定后，调节仪器示值与标准缓冲溶液的 pH 值一致（参见附表 A.2）。
- b) 用实验用水（6.1）冲洗电极（7.3）并用滤纸边缘吸去电极表面水分，将电极（7.3）浸入第二个标准溶液中，缓慢水平搅拌，避免产生气泡，待读数稳定，调节仪器示值与标准缓冲溶液的 pH 值一致（参见附表 A.2）。
- c) 用实验用水（6.1）冲洗电极（7.3）并用滤纸边缘吸去电极表面水分，将电极（7.3）

浸入第一个标准缓冲溶液，缓慢水平搅拌，避免产生气泡，待读数稳定，仪器的示值与标准缓冲溶液的 pH 值（参见附表 A.2）之差应 ≤ 0.05 个 pH 单位，否则重复步骤 a) 和 b)，直至合格。

9.3 样品测定

将样品倒入烧杯（7.6）中，依次用实验用水（6.1）和样品冲洗电极，再将电极浸入样品中，缓慢水平搅拌，避免产生气泡，待读数稳定时（1 min 内读数变化小于 0.05 个 pH 单位）记下 pH 值。具有自动读数功能的仪器可直接读取数据。

注：实验室测定也可使用磁力搅拌器（7.4）搅拌，转速以不产生漩涡为准。

10 结果表示

测定结果保留小数点后 1 位，并注明样品测定时的温度。当测量结果超出测量范围（0~14）时，以“强酸，超出测量范围”或“强碱，超出测量范围”报出。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

六家实验室对 pH 值分别为 8.2、7.5、8.3、8.6、2.1 和 10.2 的饮用水、地表水、地下水、生活污水和两种工业废水的统一样品进行了 6 次重复测定：实验室内极差范围分别为 0.01~0.09、0.01~0.10、0.03~0.08、0.01~0.09、0.02~0.04 和 0.02~0.05；实验室间极差分别为 0.08、0.06、0.14、0.05、0.01 和 0.04。

11.2 准确度

六家实验室对 pH 值分别为 4.13 ± 0.04 、 7.33 ± 0.06 和 9.09 ± 0.07 的 3 种统一有证标准样品进行了 6 次重复测定：测定结果均在给定的保证值范围内；误差范围： $-0.04 \sim 0.02$ 、 $-0.05 \sim 0.04$ 和 $-0.05 \sim 0$ ；误差最终值为 -0.02 ± 0.06 、 -0.03 ± 0.08 和 -0.04 ± 0.04 。

12 质量保证和质量控制

12.1 每批样品测量前应对仪器进行校准，当样品 pH 值变化较大或监测场地变化时应重新校准。

12.2 每连续测量 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应分析 1 个有证标准样品，测定结果在保证值范围，否则应重新校准。

12.3 每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应分析 1 个平行样（同一样品重复测定两次）。当 pH 值在 6~9 之间时，允许差 ± 0.1 个 pH 单位；当 pH 值小于等于 6 或 pH 值大于等于 9 时，允许差 ± 0.2 个 pH 单位。

13 注意事项

13.1 使用电极（7.3）前，应仔细阅读说明书的电极适用范围，根据样品的特性选择合适的电极进行测定，并注意电极的出厂日期和使用期限。

13.2 为减少空气和样品中二氧化碳的溶入或挥发，测定前，不应提前打开采样瓶（7.1）。

13.3 测定 pH 值大于 10 的强碱性样品时，应使用聚乙烯烧杯（7.6）。

13.4 使用过的标准缓冲溶液不允许再倒回原瓶中。

附录 A
(资料性附录)
标准缓冲溶液

A.1 标准缓冲溶液的组成

标准缓冲溶液有 6 种，其组成和配制 1 L 溶液所需的标准物质的质量列于表 A.1。

表 A.1 标准缓冲溶液的组成

标准溶液 编号	标准物质 名称	分子式	标准溶液浓度 (mol·kg ⁻¹)	配制 1 L 标准溶液所需 标准物质的质量 (g)
B1	四草酸钾	KH ₃ (C ₂ O ₄) ₂ ·2H ₂ O	0.05	12.61
B3	酒石酸氢钾	KHC ₄ H ₄ O ₆	25℃饱和	>7
B4	邻苯二甲酸氢钾	KHC ₈ H ₄ O ₄	0.05	10.12
B6	磷酸氢二钠	Na ₂ HPO ₄	0.025	3.53
	磷酸二氢钾	KH ₂ PO ₄	0.025	3.39
B9	四硼酸钠	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	0.01	3.80
B12	氢氧化钙	Ca(OH) ₂	25℃饱和	>2

A.2 标准缓冲溶液的配制及保存

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂。

A.2.1 实验用水：新制备的去除二氧化碳的蒸馏水。

将水注入烧杯中，煮沸 10 min，加盖放置冷却。临用现制。

A.2.2 四草酸钾 (KH₃C₄O₈·2H₂O)。

于 51℃~57℃ 下干燥 4 h，置于干燥器中保存、待用。

A.2.3 酒石酸氢钾 (KH₅C₄O₆)。

A.2.4 邻苯二甲酸氢钾 (C₈H₅KO₄)。

于 105℃~110℃ 下干燥 2 h，置于干燥器中保存、待用。

A.2.5 无水磷酸氢二钠 (Na₂HPO₄)。

于 110℃~120℃ 下干燥 2 h，置于干燥器中保存、待用。

A.2.6 磷酸二氢钾 (KH₂PO₄)。

于 110℃~120℃ 下干燥 2 h，置于干燥器中保存、待用。

A.2.7 四硼酸钠 (Na₂B₄O₇·10H₂O)。

与饱和溴化钠（或氯化钠加蔗糖）溶液（室温）共同放置在干燥器中 48 h，使四硼酸钠晶体保持稳定。

A. 2. 8 氢氧化钙[Ca(OH)₂]。

A. 2. 9 标准缓冲溶液 B1: $c(\text{KH}_3\text{C}_4\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0.05 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 1.680$ (25℃)。

称取 12.61 g 四草酸钾 (A.2.2)，溶于水中，于 25℃ 下转移至 1 L 容量瓶中稀释定容至标线。也可购买市售标准物质，按照说明书使用。

A. 2. 10 标准缓冲溶液 B3: $\text{KH}_5\text{C}_4\text{O}_6$ 饱和溶液, $\text{pH} = 3.559$ (25℃)。

称取约 7 g 酒石酸氢钾 (A.2.3)，溶于水中，于 22℃~28℃ 下在磨口玻璃瓶中稀释至 1 L，剧烈摇动 20 min~30 min，溶液澄清后，用倾泻法取清液备用。也可购买市售标准物质，按照说明书使用。

A. 2. 11 标准缓冲溶液 B4: $c(\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4) = 0.05 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 4.003$ (25℃)。

称取 10.12 g 邻苯二甲酸氢钾 (A.2.4)，溶于水中，于 25℃ 下转移至 1 L 容量瓶中稀释定容至标线。也可购买市售标准物质，按照说明书使用。

A. 2. 12 标准缓冲溶液 B6: $c(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 0.025 \text{ mol/L}$, $c(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 0.025 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 6.864$ (25℃)。

分别称取 3.53 g 无水磷酸氢二钠 (A.2.5) 和 3.39 g 磷酸二氢钾 (A.2.6)，溶于水中，于 25℃ 下转移至 1 L 容量瓶中稀释定容至标线。也可购买市售标准物质，按照说明书使用。

A. 2. 13 标准缓冲溶液 B9: $c(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 0.01 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 9.182$ (25℃)。

称取 3.80 g 四硼酸钠 (A.2.7)，溶于水中，于 25℃ 下转移至 1 L 容量瓶中稀释定容至标线，在聚乙烯瓶中密封保存。也可购买市售标准物质，按照说明书使用。

A. 2. 14 标准缓冲溶液 B12: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 饱和溶液, $\text{pH} = 12.460$ (25℃)。

称取约 2 g 氢氧化钙 (A.2.8)，溶于水中，于 22℃~28℃ 下在聚乙烯瓶中稀释至 1 L，剧烈摇动 20 min~30 min，溶液澄清后，用倾泻法取清液备用。也可购买市售标准物质，按照说明书使用。

注：B9, B12 碱性溶液应装于聚乙烯瓶中密封保存。B3 酒石酸氢钾溶液为了防止发霉，可以加入百里酚，用量每升溶液约 1 g。标准溶液一般放置于冰箱中 4℃ 保存 2~3 个月，但发现有混浊、发霉或沉淀等现象，不能继续使用。

A. 3 6 种标准缓冲溶液的 pH 值

不同温度下溶液对应的 pH 值列于表 A.2。

表 A. 2 不同温度下溶液对应的 pH 值

温度 (°C)	B1	B3	B4	B6	B9	B12
0	1.668	—	4.006	6.981	9.458	13.416
5	1.669	—	3.999	6.949	9.391	13.210
10	1.671	—	3.996	6.921	9.330	13.011

续表

温度 (°C)	B1	B3	B4	B6	B9	B12
15	1.673	—	3.996	6.898	9.276	12.820
20	1.676	—	3.998	6.879	9.226	12.637
25	1.680	3.559	4.003	6.864	9.182	12.460
30	1.684	3.551	4.010	6.852	9.142	12.292
35	1.688	3.547	4.019	6.844	9.105	12.130
40	1.694	3.547	4.029	6.838	9.072	11.975
45	1.700	3.550	4.042	6.834	9.042	11.828
50	1.706	3.555	4.055	6.833	9.015	11.697
55	1.713	3.563	4.070	6.834	8.990	11.553
60	1.721	3.573	4.087	6.837	8.968	11.426
70	1.739	3.596	4.122	6.847	8.926	—
80	1.759	3.622	4.161	6.862	8.890	—
90	1.782	3.648	4.203	6.881	8.856	—
95	1.795	3.660	4.224	6.891	8.839	—

附录 B
(资料性附录)
常见的温度补偿方式

酸度计常见的温度补偿方式有两种，：手动温度补偿（MTC 模式）和自动温度补偿（ATC 模式）。

手动温度补偿（MTC 模式）：首先将标准缓冲溶液的温度调节至与样品的实际温度相一致，用温度计测量并记录温度。校准时，将酸度计（7.2）的温度补偿旋钮或按键设定至样品实际温度上，标准缓冲溶液的 pH 值设定为样品实际温度下的 pH 值（参见表 A.2）。样品测定结果（仪器示值）为样品实际温度下的 pH 值。

自动温度补偿（ATC 模式）：无须将标准缓冲溶液与样品调节至同一温度。校准时，电极自带的温度探头可自动测量标准缓冲溶液的温度，标准缓冲溶液的 pH 值自动设定为该温度下的 pH 值（参见表 A.2）。测定样品时，自动测量样品实际温度并对电极斜率进行补偿，测定结果（仪器示值）为样品实际温度下的 pH 值。
