

附件 7

《水质 pH值的测定 电极法（征求意见稿）》

编制说明

《水质 pH值的测定 电极法》

标准编制组

二〇一八年十一月

项目名称：水质 pH 值的测定 电极法

项目统一编号：2017-13

承担单位：天津市生态环境监测中心

编制组主要成员：王 琳、郭晶晶、于晓青、刘 跃

标准所技术管理负责人：张 虞

生态环境监测司项目负责人：李 江、赵国华、张宗祥

目 录

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准修订的必要性分析.....	3
2.1	pH 值的重要性.....	3
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	4
2.3	现行国标存在的主要问题.....	7
3	国内外相关分析方法研究.....	8
3.1	测定 pH 值的方法.....	8
3.2	国内外相关标准分析方法研究.....	9
3.3	国内外文献资料中相关分析方法.....	11
3.4	与本标准的关系.....	12
4	标准修订的基本原则和技术路线.....	13
4.1	标准修订的基本原则.....	13
4.2	标准修订的技术路线.....	14
5	方法研究报告.....	15
5.1	方法研究的目标.....	15
5.2	适用范围.....	16
5.3	术语和定义.....	16
5.4	方法原理.....	16
5.5	试剂和材料.....	16
5.6	仪器和设备.....	17
5.7	样品.....	22
5.8	分析步骤.....	26
5.9	结果表示.....	37
5.10	干扰和消除.....	37
5.11	实验室内方法特性指标.....	41
5.12	质量保证与质量控制.....	42
6	方法验证.....	43
6.1	方法验证方案.....	43
6.2	方法验证过程.....	44
7	与开题报告的差异说明.....	44
8	本标准与原标准的差异说明.....	44
9	参考文献.....	49
附	方法验证报告.....	50

《水质 pH 值的测定 电极法》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

根据原环境保护部办公厅下发的《关于开展 2017 年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》(环办科技函(2017)413 号),《水质 pH 值的测定 玻璃电极法》(修订 GB 6920-86)标准修订任务项目承担单位为天津市生态环境监测中心(原天津市环境监测中心),项目统一编号为:2017-13。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2017 年 4 月任务下达后,天津市生态环境监测中心立即成立标准编制组,专门承担此项标准的研究修订工作,并完成了任务书和合同书的填报。编制组成员中包括有多年水质 pH 值分析工作经验的同志和目前从事该项目分析工作的同志。

1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

2017 年 4 月~11 月,根据《国家环保标准制修订工作管理办法》(国环规科技(2017)1 号)的相关规定,检索、查询和收集国内外相关标准和文献资料,并根据国内相关质量标准,对目前水质 pH 值测定的分析方法、研究进展以及存在问题进行归纳和总结。在整理借鉴的基础上,对温度补偿、校准方法和测定过程等主要内容进行了初步的研究和探讨,拟定标准方法修订的基本原则和技术路线。

1.2.3 编写开题论证报告和标准文本草案

2017 年 12 月~2018 年 2 月,标准编制组根据拟定的技术路线,进行了电极种类调研、样品保存等实验,在此基础上编写了开题论证报告及标准文本草案。

1.2.4 召开开题论证会,确定标准修订的技术路线

2018 年 3 月 29 日,由环境监测司组织专家在北京召开了本标准的开题论证会。专家委员会听取了标准编制组的汇报,经过质询、讨论,专家委员会通过了本项目的开题论证,并提出以下修改意见:

- (1) 将标准名称改为“水质 pH 值的测定 电极法”;
- (2) 简化 pH 值的定义;
- (3) 完善校准和温度补偿的要求和方法;
- (4) 细化现场监测的操作步骤;精密度和准确度采用极差和绝对误差进行评价。

会后,标准编制组根据意见进一步完善了工作方案和技术路线。

1.2.5 开展实验研究，研究建立标准方法

2018年4月~2018年6月，标准编制组按照计划任务书的要求，结合开题论证意见以及《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的技术要求，确定了实验方案。通过方法测定条件的优化以及精密度和准确度测定等大量实验研究，确定最佳实验方法，并编写《水质 pH 值的测定 电极法》方法验证方案。

1.2.6 召开技术研讨会

2018年7月9日，标准编制组组织由中国环境监测总站、国家环境分析测试中心、上海市环境监测中心和北京市环境监测中心等单位专家组成的专家组，对标准研究过程中提出的问题及验证方案进行了充分讨论，明确了验证方案。提出具体的意见和建议：

- （1）组织验证单位集中到现场同时进行精密度和准确度验证；
- （2）分析步骤突出现场测试过程；
- （3）完善定义描述；
- （4）在编制说明中突出修订的内容和依据。

会后，标准编制组根据意见进一步完善了标准文本、编制说明和验证方案。

1.2.7 开展方法验证工作

2018年7月~8月，完成实验室内方法特性指标的验证试验。2018年8月27日~2018年8月28日，根据《环境监测 分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2010）的要求，组织6家实验室进行实验室间的方法验证，包括现场测定和实验室测定。2018年9月~10月，汇总各实验室的数据进行统计分析，完成方法验证报告。

1.2.8 编写征求意见稿及征求意见稿编制说明

2018年9月~10月，根据实验研究结果及方法验证结果，在总结分析国内外相关标准的基础上，编写了《水质 pH 值的测定 电极法》征求意见稿及编制说明。

1.2.9 召开征求意见稿技术审查会

2018年10月18日，由生态环境部生态环境监测司组织专家在北京召开了本标准的征求意见稿技术审查会，审查委员会听取了标准编制组的汇报，经过质询、讨论，审查委员会通过了该标准征求意见稿的技术审查。建议按照以下意见修改完善后，提请公开征求意见：

- （1）增加资料性附录，补充温度补偿的三种形式；
- （2）测量结果保留小数点后1位；
- （3）测定前准备分别规定实验室和现场的准备；
- （4）按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

会后，标准编制组根据意见进一步完善了征求意见稿和征求意见稿编制说明。

2 标准修订的必要性分析

2.1 pH 值的重要性

2.1.1 pH 的定义

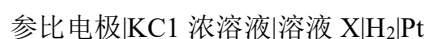
pH 这个概念是 1909 年由丹麦生物化学家 Soren Peter Lauritz Sorensen 提出的, p 来自德语 Potenz, 意思是浓度、力量, H 代表氢离子。理论上, 它是水溶液中酸碱度的一种表示方法, 是指氢离子浓度指数 (hydrogen ion concentration), 即溶液中氢离子的总数和总物质的量的比。国际上, 根据 1984 年 IUPAC 的决议, pH 的操作定义为:

$$\text{pH}(X) = \text{pH}(S) + (E_s - E_x)F / (RT \ln 10)。$$

式中: F 为法拉第常数, R 为摩尔气体常数, T 为热力学温度。

我国国家标准《物理化学和分子物理学的量和单位》GB 3102.8-93 的附录 C 对 pH 的定义进行了如下阐述:

pH 是从操作上定义的, 对于溶液 X, 测量下列伽伐尼电池的电动势 E_x



将未知 pH (X) 的溶液 X 换成标准 pH (S) 溶液 S, 同样测量电池的电动势 E_s , 则

$$\text{pH}(X) = \text{pH}(S) + (E_s - E_x) F / (RT \ln 10)$$

式中: F 为法拉第常数, R 为摩尔气体常数, T 为热力学温度。

pH 没有基本的意义, 其定义为一种实用定义。但是在总离子强度小于 0.1 mol/kg 的稀薄水溶液有限范围内, 即非强酸性又非强碱性 ($2 < \text{pH} < 12$) 的溶液内, 则根据定义有:

$$\text{pH} = -\lg\{m(\text{H}^+) \gamma_{\pm} / m^{\circ}\} \pm 0.02, \text{ 或 } \text{pH} = -\lg\{c(\text{H}^+) \gamma_{\pm} / c^{\circ}\} \pm 0.02$$

式中, $m(\text{H}^+)$ 或 $c(\text{H}^+)$ 代表氢离子 H^+ 的质量摩尔浓度或氢离子 H^+ 的浓度, 而 γ_{\pm} 或 γ_{\pm} 代表溶液中典型 1-1 型电解质的以质量摩尔浓度为基础的平均离子活度因子或以浓度为基础的平均离子活度因子。

由此可见, pH 是无量纲的量, 我国标准与国际标准是一致的。原标准中 pH 的定义引自 GB 3100~3102-82《量和单位》第 151 页, 目前此国家标准已被 GB 3100~3102-93 所取代, 对 pH 的定义部分并未做出任何实质性修改, 仅在语言表述和符号使用方面更加规范, 但仍存在繁冗、不简洁明了的问题。

2.1.2 污染物的主要来源

酸性废水是 pH 值小于 6 的废水, 主要来自于电镀、冶金、金属加工、染料、采矿等企业排放的废水。据统计, 2006 年我国约有电镀厂 15 000 个, 年均电镀废水排放量高达 40 亿吨, 占总工业废水排放量的 1/6, 其中约有 50% 的电镀废水未达到国家排放标准, 如果直接进入环境, 必定会对生态环境及人类产生广泛而严重的危害^[1]。

碱性废水是 pH 值大于 9 的废水, 主要来自于造纸、制革、炼油、石油化工、化纤等行业。目前, 我国有大、中、小型造纸厂总数 10 000 余个, 年排放废水量高达 40 多亿立方米, 这对水环境产生了极大威胁^[2]。

2.1.3 pH 的环境影响

酸碱废水进入水体会破坏水中各种化学反应平衡，影响水质其它理化指标，如溶解氧、叶绿素、重金属的形态、营养盐的形态等。水中酸碱性的变化会危害水中生物生长，使水体自净能力下降，对船舶、桥梁及其他水上建筑物造成损害。

水中的酸性或碱性物质进入土壤后会严重影响土壤的酸碱度。土壤酸碱度对土壤的氧化还原、吸附解吸、沉淀溶解和配合反应等化学过程也起到支配作用，从而影响土壤有效态养分，是土壤生产力和土壤肥力的限制因素之一。同时，土壤酸碱度影响土壤微生物的活动，如有机质的转化等过程，与农作物正常生长密切相关^[3]。

酸雨可使土壤中大量营养元素被淋失，造成土壤贫瘠；酸雨诱发植物病虫害，导致农作物大幅减产；酸雨能使非金属材料（混凝土、砂浆和灰砂砖）表面硬化、水泥溶解，出现空洞和裂缝，导致强度降低，从而损坏建筑物。

pH 对微生物的生命活动有很大影响，主要通过几个方面实现：一是使蛋白质、核酸等生物大分子所带电荷发生变化，从而影响生物活性；二是引起细胞膜电荷变化，导致微生物细胞吸收营养物质能力改变；三是改变环境中营养物质的可给性及有害物质的毒性^[4]。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

国外的主要排放标准中对 pH 的限值都做出了严格的规定，具体限值见表 1。

表 1 国外主要标准规定限值

国别	标准名称	pH 值的规定限值
美国	城镇污水处理厂排放标准	6~9
欧盟	城镇污水处理厂排放标准	6~9
日本	生活环境项目排放标准	向海域排水 5.0~9.0；向海域外的公共水域排水 5.8~8.6

在我国，pH 是环境保护部门评价水质状况、控制水体污染以及控制企业废水排放的重要指标。相关环境质量和污染物排放标准中对 pH 的限值要求见表 2。

表 2 国内主要标准规定限值

	标准名称	pH 值的规定限值
主要 环境 质量 标准	《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）	6~9
	《海水水质标准》（GB 3097-1997）	一类和二类：7.8~8.5 三类和四类：6.8~8.8
	《地下水质量标准》（GB 14848-2017）	一类、二类和三类：6.5≤pH≤8.5， 四类：5.5≤pH<6.5或8.5<pH≤9.0， 五类：pH<5.5或pH>9.0
	《农田灌溉水质标准》（GB 5084-2005）	5.5~8.5

标准名称		pH值的规定限值
主要 环境 质量 标准	《渔业水质标准》（GB 11607-89）	淡水：6.5~8.5，海水：7.0~8.5
	《地表水资源质量标准》（SL 63-94）	一级、二级类和三级：6.5~8.5， 四级：6.0~8.5，五级：5.5~9.0
主要 排放 标准	《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）	6~9
	《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918-2002）	6~9
	《石油炼制工业污染物排放标准》（GB 31570-2015）	直接排放：6~9，间接排放无要求
	《再生铜、铝、铅、锌工业污染物排放标准》 （GB 31574-2015）	直接排放：6~9，间接排放无要求
	《合成树脂工业污染物排放标准》（GB 31572-2015）	直接排放：6.0~9.0，间接排放无要求
	《无机化学工业污染物排放标准》（GB 31573-2015）	直接排放：6~9，间接排放：6~9
	《电池工业污染物排放标准》（GB 30484-2013）	
	《制革及毛皮加工工业废水污染物排放标准》 （GB 30486-2013）	
	《合成氨工业水污染物排放标准》（GB 13458-2013）	
	《柠檬酸工业水污染物排放标准》（GB 19430-2013）	
	《麻纺工业水污染物排放标准》（GB 28938-2012）	
	《毛纺工业污染物排放标准》（GB 28937-2012）	
	《绞丝工业水污染物排放标准》（GB 28936-2012）	
	《纺织染整工业水污染物排放标准》（GB 4287-2012）	
	《炼焦化学工业污染物排放标准》（GB 16171-2012）	
	《铁合金工业污染物排放标准》（GB 28666-2012）	
	《钢铁工业水污染物排放标准》（GB 13456-2012）	
	《铁矿采选工业污染物排放标准》（GB 28661-2012）	
	《橡胶制品工业污染物排放标准》（GB 27632-2011）	
	《发酵酒精和白酒工业水污染物排放标准》 （GB 27631-2011）	
《汽车维修业水污染物排放标准》（GB 26877-2011）		
《弹药装药行业水污染物排放标准》（GB 14470.3-2011）		
《钒工业污染物排放标准》（GB 26452-2011）		

	标准名称	pH值的规定限值
主要 排放 标准	《磷肥工业水污染物排放标准》（GB 15580-2011）	直接排放：6~9，间接排放：6~9
	《硫酸工业污染物排放标准》（GB 26132-2010）	6~9
	《稀土工业污染物排放标准》（GB 26451-2011）	
	《硝酸工业污染物排放标准》（GB 26131-2010）	
	《镁、钛工业污染物排放标准》（GB 25468-2010）	
	《铜、镍、钴工业污染物排放标准》（GB 25467-2010）	
	《铅、锌工业污染物排放标准》（GB 25466-2010）	
	《铝工业污染物排放标准》（GB 25465-2010）	
	《陶瓷工业污染物排放标准》（GB 25464-2010）	
	《油墨工业水污染物排放标准》（GB 25463-2010）	
	《酵母工业水污染物排放标准》（GB 25462-2010）	
	《淀粉工业水污染物排放标准》（GB 25461-2010）	
	《制糖工业水污染物排放标准》（GB 25463-2008）	
	《混装制剂类制药工业水污染物排放标准》 （GB 21908-2008）	
	《生物工程类制药工业水污染物排放标准》 （GB 21907-2008）	
	《中药类制药工业水污染物排放标准》（GB 21906-2008）	
	《提取类制药工业水污染物排放标准》（GB 21905-2008）	
	《化学合成类制药工业水污染物排放标准》 （GB 21904-2008）	
	《发酵类制药工业水污染物排放标准》（GB 21903-2008）	
	《合成革与人造革工业污染物排放标准》 （GB 21902-2008）	
	《电镀污染物排放标准》（GB 21900-2008）	
	《羽绒工业水污染物排放标准》（GB 21901-2008）	
《制浆造纸工业水污染物排放标准》（GB 3544-2008）		
《杂环类农药工业水污染物排放标准》（GB 21523-2008）		
《煤炭工业污染物排放标准》（GB 20426-2006）		

标准名称		pH值的规定限值
主要 排放 标准	《皂素工业污染物排放标准》（GB 20425-2006）	6~9
	《医疗机构水污染物排放标准》（GB 18466-2005）	
	《啤酒工业污染物排放标准》（GB 19821-2005）	
	《味精工业污染物排放标准》（GB 19431-2004）	
	《兵器工业水污染物排放标准 火炸药》 （GB 14470.1-2002）	
	《兵器工业水污染物排放标准 火工药剂》 （GB 14470.2-2002）	
	《污水海洋处置工程污染控制标准》（GB 18486-2001）	
	《烧碱、聚氯乙烯工业水污染物排放标准》 （GB 15581-2016）	
	《航天推进剂水污染物排放标准》（GB 14374-93）	
	《屠宰与肉类加工工业水污染物排放标准 （征求意见稿）》（修订GB 13457-1992）	
	《再生水水质标准》（SL 368-2006）	利用于地下水回灌： 6.5~8.5， 利用于工业用水： 6.5~8.5（冷却和 锅炉用水） 6.5~9.0（洗涤用水）， 利用于农业、林业、牧业： 5.5~8.5， 利用于城市非饮用水： 6.0~9.0， 利用于景观用水： 6.0~9.0
《船舶水污染物排放控制标准》（GB 3552-2018）	6~8.5	
饮用 水标 准	《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2006）	6.5≤pH≤8.5
	《瓶（桶）装饮用纯净水卫生标准》（GB 17324-2003）	5.0~7.0

上表中的地表水环境质量标准、地表水资源质量标准、农田灌溉水质标准、渔业水质标准、再生水水质标准和所有主要排放标准均引用了《水质 pH 值的测定 玻璃电极法》（GB 6920-86）作为 pH 测定的标准方法；海水水质标准引用的 pH 测定方法是《海洋监测规范 第 4 部分：海水分析》（GB 17378.4-2007）；地下水质量标准推荐分析方法为玻璃电极法（现场和实验室均需检测）；《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2006）引用的 pH 测定方法是《生活饮用水标准检验方法 感官性状和物理指标》（GB 5750.4-2006）；瓶（桶）装饮用纯净水卫生标准引用的 pH 测定方法是《饮用天然矿泉水检验方法》（GB/T 8538-2016）。

2.3 现行国标存在的主要问题

现行国标方法《水质 pH 值的测定 玻璃电极法》（GB 6920-86）存在以下问题：

- （1）原标准方法适用于饮用水、地面水及工业废水 pH 值的测定，所涵盖的水质类型

少，适用范围窄，无法满足当前环境监测的需求。

(2) 原标准方法中对 pH 的定义引自 GB 3100~3102-82《量和单位》，目前此国家标准已被 93 版所替代。

(3) 原标准方法中没有规定采样瓶的材质。

(4) 原标准未对采样过程进行规定。

(5) 原标准中规定样品应在采样后 6 h 之内进行测定，此规定与相关的技术规范，如《地表水和污水监测技术规范》(HJ 91-2002) 和《地下水环境监测技术规范》(HJ 164-2004) 存在冲突。

(6) 原标准方法对仪器的校准方法描述不够清晰、全面，不符合目前仪器设备发展的情况。

(7) 原标准方法中 pH 标准缓冲溶液的制备方法引自美国《水和废水标准检验法》15 版(中文译本)，不同温度下标准溶液的 pH 值引自《IUPAC Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units》(1979)，这些内容的版本较老，书写的规范性差。

(8) 原标准方法中对电极的描述只限于玻璃电极和甘汞电极，而现在的 pH 计多配备性能相当的复合电极，此类电极弥补了玻璃电极易碎的缺点。同时，根据水质的差异性还可选择耐酸碱电极、耐高盐电极、低电解质电极等特殊用途的电极。

(9) 原标准方法未给出现场便携式仪器操作步骤和具体要求。

(10) 原标准方法中未对酸度计“读数稳定”给出明确的判断标准。

(11) 原标准方法中未给出对于测定结果准确度和精密度的要求。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 测定 pH 值的方法

目前，国内外测定 pH 的方法主要包括手工测量法、非玻璃电极法、玻璃电极法和便携式 pH 计法^[5]。

表 3 测定 pH 值的方法汇总

	手工测量法	非玻璃电极法	玻璃电极法	便携式 pH 计法
方法原理	试纸目测法：观察颜色变化 酸碱滴定法：指示剂颜色突变	将新型材料作为指示电极和参比电极	以玻璃电极为指示电极，以 Ag/AgCl 等为参比电极，利用电极电动势随氢离子活度变化而发生偏移来测定水样的 pH 值。	同玻璃电极法
优点	使用方便，可初步鉴定，得出大致的 pH 范围。	全固态，不易碎	操作简便，水的颜色、浊度、胶体物质、氧化剂及还原剂均不干扰测定。	在野外和现场使用，省去样品运输和保存环节。
缺点	准确性差	适用于特殊水样	容易损坏	市面上产品的质量参差不齐

(1) 手工测量法

手工测量法有试纸目测法和酸碱滴定法两种。试纸目测法是用石蕊试纸或 pH 值万用试纸浸入溶液中，取出后观察其颜色变化，并与标准颜色对比得出溶液的酸碱性或 pH 值。酸碱滴定法是用甲基红、酚酞和溴酚蓝等作指示剂，或用溴甲酚绿和甲基红的混合液作混合指示剂，对溶液进行酸碱滴定，直至终点，并观察溶液颜色变化，以确定其 pH 值。

优点是使用方便，适用于化学试验，在化工、医药、环境监测中可鉴定溶液的酸碱性和得出大致的 pH 值。

缺点是试纸和指示剂的变色范围是依靠人眼观察出来的，所以测量准确性差。溶液温度和离子强度等对试纸和指示剂的变色范围是有影响的，尤其是胶体的存在对某些指示剂产生吸附作用，促进酸式的离解，使指示剂在低 pH 值时显碱式色。

(2) 非玻璃电极法

随着 pH 值测量领域的日益广泛，传统玻璃电极容易破碎的缺点日渐突出。为了克服液体充填式玻璃电极这一大缺点，科学家们纷纷试图研制全固态非玻璃型 pH 电极（如金属-金属氧化物 pH 电极、溶剂聚合膜中性载体 pH 电极、ISFET 离子敏感场效应晶体管、光纤 pH 传感器等）^[6]。这些电极适用于特殊样品的测定，是玻璃电极的补充。

(3) 玻璃电极法

玻璃电极是一种对氢离子具有高度选择性指示电极，不受氧化剂、还原剂的影响，可用于有色、浑浊或胶态溶液的 pH 测量，也可用作指示电极进行酸碱电位滴定。

优点是到达平衡快，操作简便，不沾污试液，水的颜色、浊度、胶体物质、氧化剂、还原剂及较高含盐量均不干扰测定。

缺点是容易损坏，且不能用于含氟离子、蛋白质、油类等物质的溶液，电阻高，需用高阻的测量仪器。测量范围有限，对于 $\text{pH} < 1$ 的强酸性溶液的测定，会有酸误差；对于 $\text{pH} > 10$ 的强碱性溶液，因大量钠离子的存在产生碱误差，使读数偏低，但是随着电极研制技术的不断发展，许多新型的复合玻璃电极克服了以上种种缺点，得到了广泛的应用^[7]。

(4) 便携式 pH 计法

其方法原理与实验室 pH 计法是一致的。便携式 pH 计法的优点是仪器方便携带，可在野外和现场使用，省去了样品运输和保存的环节，提高了数据的准确性和时效性。目前市面上可见的便携式 pH 计均具有温度补偿功能，使用前按照说明书的要求，采用配套的标准溶液对仪器进行校准，测定结果可精确到 0.01pH 单位，完全能够满足工作需要。

3.2 国内外相关标准分析方法研究

3.2.1 主要国家、地区和国际组织相关标准分析方法

国外测定 pH 值的方法都是玻璃电极法，汇总情况见表 4。

表 4 国外水质 pH 测定标准分析方法

国家	标准号	标准名称	适用范围	测定范围
美国	ASTM 1293-12	Standard Test Methods for pH of Water 水质 pH 值的测定方法	适用于电导率 $\geq 5 \mu\text{S}/\text{cm}$ 的水溶液	—

国家	标准号	标准名称	适用范围	测定范围
美国	ASTM E70-07 (2015)	Standard Test Method for pH of Aqueous Solutions With the Glass Electrode 水质 pH值的测定 玻璃电极法	总离子强度小于 0.1 mol/L(M)的水溶液	2~12
德国	DIN 19268-2007	pH-measurement of aqueous solutions with pH measuring chains with pH glass electrodes and evaluation of measurement uncertainty 玻璃电极法测定pH值和测量不确定度评定	10℃~50℃水溶液	—
日本	JIS Z8802-2011	Methods for determination of pH of aqueous solutions 水溶液的pH值测定方法	0℃~95℃水溶液	—
欧盟	ISO 10523:2012	Water quality - Determination of pH 水质 pH值的测定	雨水、饮用水、矿泉水、沐浴水、地表水、地下水、市政及工业废水、污泥水等 10℃~50℃水溶液	2~12

美国材料与试验协会水质 pH 的测定方法 ASTM 1293-12 适用于电导率 $\geq 5 \mu\text{S}/\text{cm}$ 的水溶液。测量过程中规定至少采用两点校准，在测量期间搅拌，要求校准溶液连续测量的偏差小于 0.03 个 pH 单位，在 1 min 内显示小于 0.02 个 pH 单位。

美国材料与试验协会水质 pH 的测定方法 ASTM E70-2015 适用于 pH 2~12 且总离子强度小于 0.1 mol/L 的水溶液中 pH 值的测定，对于含高浓度电解质或水溶性有机物的溶液 pH 值可半定量测量。测量过程中规定采用两点校准，要求校准溶液连续测量的偏差小于 0.02 个 pH 单位，在 1 min~2 min 内显示漂移小于 ± 0.01 个 pH 单位。

德国标准 DIN 19268-2007 适用于测量 10℃~50℃水溶液的 pH 值，在测量过程中根据需要进行单点、两点或多点校准，对测量溶液进行搅拌，使其均匀，缩短测定时间。

日本工业标准 JIS Z8802-2011 适用于测量 0℃~95℃水溶液的 pH 值。

国际标准化组织水质 pH 的测定方法 ISO 10523:2012 适用范围是雨水、饮用水和矿物质水、沐浴水、地表水和地下水，以及市政和工业废水、液态污泥（液体污泥中固体颗粒的浓度应小于 5%）。测量范围是 pH 2~12。

纵观主要的国际标准，pH 的测定方法普遍采用玻璃电极法，原理都是通过离子计测量电动势后直接读数而得，但在适用水质类型、测量范围、适用温度、校准方式（单点、两点或多点校准）、标准缓冲溶液配制、测量终点判断等方面存在细微差别。

3.2.2 国内相关标准分析方法

国内涉及水质 pH 测定方法的国家标准和行业标准见表 5。

表 5 国内水质 pH 测定标准分析方法

标准名称与编号	适用范围	测定范围	温度范围	校准方式	缓冲溶液配制方法	实验用水
《水质 pH值的测定 玻璃电极法》(GB 6920-86)	饮用水、地面水及工业废水	—	—	两点校准	引自美国《水和废水标准检验法》	煮沸并冷却, 电导率小于2 μs/cm, pH 6.7~7.3
《生活饮用水标准检验方法 感官性状和物理指标》(GB 5750.4-2006)	饮用水及其水源水	—	—	两点校准	三种缓冲溶液在25℃时的pH分别为4.01、6.86、9.18	新煮沸并冷却的蒸馏水
《海洋监测规范 第4部分:海水分析》(GB 17378.4-2007)	大洋和近岸海水	—	—	单点校准	四种缓冲溶液在25℃时的pH分别为4.003、6.864、7.413、9.182	新煮沸并冷却的蒸馏水
《大气降水 pH值的测定 电极法》(GB/T 13580.4-1992)	大气降水	—	—	两点校准	三种缓冲溶液在25℃时的pH分别为4.01、6.86、9.18	煮沸并冷却, 电导率小于2 μs/cm,
《饮用天然矿泉水检验方法》(GB/T 8538-2016)	饮用天然矿泉水	—	—	两点校准	三种缓冲溶液在25℃时的pH分别为4.01、6.86、9.18	三级蒸馏水
《化学试剂 pH值测定通则》(GB/T 9724-2007)	化学试剂水溶液	1~12	—	两点校准	六种缓冲溶液	无二氧化碳的三级蒸馏水
《无机化工产品 水溶液中pH值测定通用方法》(GB/T 23769-2009)	无机化工产品水溶液	1~12	—	两点校准	六种缓冲溶液	无二氧化碳的三级蒸馏水
《工业循环冷却水及锅炉用水中pH的测定》(GB/T 6904-2008)	工业循环冷却水及锅炉用水, 还适用于天然水、污水、除盐水、锅炉给水及纯水	0~14	—	两点校准	六种缓冲溶液	无二氧化碳的三级蒸馏水
《水和废水监测分析方法》(第四版) 便携式pH计法	水质	—	—	两点校准	—	蒸馏水

上表中列出了我国目前主要的水质 pH 的测定方法, 无一例外的都采用了玻璃电极法, 都未给出测量样品的温度范围, 校准方式大部分采用两点校准, 缓冲溶液的配制基本相同, 实验用水大都选择煮沸并冷却的蒸馏水。

3.3 国内外文献资料中相关分析方法

文献资料大部分围绕 pH 测定过程的影响因素、干扰消除、电极维护、数据处理展开。

丰达明^[8]提出影响 pH 测量电位平衡时间的因素有七个方面: 仪器; 玻璃电极; 参比电极; 液体接界电势; 空气中的二氧化碳; 温度变化。

张金叶^[9]在关于高纯水的 pH 测定研究中提出, 空气中的二氧化碳会对测定结果产生严重的负干扰, 宜采用密闭测试法, 并设计了一个特制的取样瓶, 将测 pH 值用的玻璃电极和

甘汞电极通过橡胶塞密封在取样瓶内，测定时把取样瓶拿到现场置换取样，瓶中空气全部赶出后立即夹紧进出口的乳胶管，水样即被密封在取样瓶中。

张勤^[10]认为影响酸度计示值准确性及稳定性的因素主要有：玻璃电极被污染、酸度计使用前未校准或校准错误、样品溶液不均匀、酸度计温度设置与样品溶液温度不一致。提出的解决办法包括：用皂液擦拭电极，然后用去离子水浸泡 10h 左右后使用；重新购买或配制标准缓冲溶液，并按照仪器说明书进行校准；对于不均匀或不稳定的样品溶液，测定前需充分静置，达到均一稳定后方可进行测量；样品的温度应与环境温度接近，如果仪器有自动温度补偿功能，可直接进行测量。

韩喜平^[11]改进了测定纯水 pH 的方法。提出由于纯水中离子浓度非常低，容易引起液接界电位的变化和不稳定，示值出现漂移现象，采用在被测水样中加入 KCl 作为离子强度调节剂的方法，改变溶液中的离子强度，增加导电性，从而使测量快速稳定。同时认为通过搅拌和摇动烧杯的方式无法起到提高测量稳定性的作用，不建议采用。

方燕^[12]研制出了一款带灵活数据传输接口的便携式 pH 监测仪，该仪器采用单片机技术和无线传输技术，主要用于现场和在线监测，实现多点环境水质无线采集和监测。具有便携、监测精度高，监测速度快，低功耗等优点。

李红莉^[13]指出了 pH 测试中玻璃电极法的适用范围，在 pH 小于 1 的强酸性溶液中，会有酸误差，可按酸度测定；在 pH 大于 10 的强碱性溶液中，因有大量钠离子的存在产生误差，使读数偏低，通常称为钠差，除了使用特制的低钠差电极外，还可以选用与被测溶液 pH 值相近似的标准缓冲溶液对仪器进行校正。pH 值数据处理时，应注意通过四则运算求得的均值并不是样品的 pH 平均值，正确计算应该是先将单次 pH 测定值进行指数运算，算出单次测定的氢离子浓度，再对氢离子浓度进行算数平均，算出氢离子浓度的平均值，最后，根据氢离子浓度的平均值进行对数计算，从而算出 pH 的平均值。

Ju-Young Pyo^[14]等研究了一种内置式高灵敏度 pH 传感器，以氧化物薄膜晶体管为主要材质，大大提高了 pH 值测定的灵敏度和稳定性。

Jung-Lung Chiang^[15]等对以非晶钨氧化物为主要材料制成的 pH 离子选择场效应晶体管器件进行了温度影响、迟滞效应和漂移现象的研究。研究发现，其灵敏度随温度的上升而不断增加；迟滞效应取决于测量回路时间和测量路径；在 pH 值不断增大的过程中会出现漂移现象。

3.4 与本标准的关系

本标准样品的采集和保存主要参照《水质 样品的保存和管理技术规定》（HJ 493-2009）、《地表水和污水监测技术规范》（HJ/T 91-2002）和《地下水环境监测技术规范》（HJ/T 164-2004）的相关规定，并结合实验结果确定。

本标准缓冲溶液的配制方法依据《pH 值测定用缓冲溶液制备方法》（GB/T 27501-2011）。

本标准依据《水质 pH 值的测定 玻璃电极法》（GB 6920-86）和 ASTM E70-07(2015) 等标准分析方法以及文献中关于测定过程的优化改进方法，结合实验结果，确定最佳条件。具体异同见表 6。

表 6 本方法与国内外标准的异同

方法	GB 6920-86	ASTM E70-07(2015)	ISO 10523:2012	本标准
适用范围	饮用水 地面水 工业废水	适用于含有高浓度的电解质或水溶性有机物的溶液。	雨水、饮用水、矿泉水、沐浴水、地表水、地下水、市政及工业废水、污泥水等 10℃～50℃水溶液。	饮用水 地表水 地下水 污水
测量范围	—	pH 2～12	pH 2～12	pH 0～14
校准方式	两点校准	两点校准	两点校准	两点校准
读数终点判断	—	1～2 分钟内显示漂移小于±0.01pH 单位	—	1 分钟内读数变化小于 0.05 个 pH 单位。
结果表示	未明确给出	pH 值精确到 0.01 个 pH 单位，温度精确到 1℃	保留一位小数，并注明测量温度。	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。

4 标准修订的基本原则和技术路线

4.1 标准修订的基本原则

按《环境监测 分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2010）要求修订本标准，本着重点突出，内容准确，数据真实，言简意赅，方法可操作性强的原则修订本标准。

（1）本方法的适用范围和测量范围满足环保工作的要求。

按照《环境监测 分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2010）要求进行方法测定范围和适用范围的研究，以满足质量标准和排放标准的要求。

水质种类繁多，因此本标准的覆盖范围应该在技术允许的情况下，尽可能广泛，所建立的方法能够满足各种不同类型水质的分析要求。

（2）本方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。

通过不同实验室间以及实验室内对多种代表性水质实际样品及标准样品测定的分析比对，确保本方法准确可靠，精密度和准确度能够满足各项方法特性指标的要求。

（3）本方法具有普遍适用性，易于推广使用。

本标准结合了 pH 值分析技术发展趋势和国内监测机构能力现状，修订后的水质 pH 值监测方法，能适应我国绝大部分环境监测及相关实验室的仪器设备、技术能力。

4.2 标准修订的技术路线

针对原标准存在的问题，研究内容以及采用的研究方法主要有以下几个方面：

(1) 仪器调研

针对目前市面上常见的（便携式）酸度计的性能情况开展调研，了解其精度级别和使用情况。

(2) 电极情况调研

针对目前市面上常见的电极种类，如分体式玻璃电极、复合玻璃电极、低电解质电极、耐高盐电极、耐强酸强碱电极、耐氢氟酸电极等开展调研和适用性试验。

(3) 样品采集和保存条件

包括温度、时间、容器、密封性等内容。结合《水质 样品的保存和管理技术规定》(HJ 493-2009)、《地表水和污水监测技术规范》(HJ/T 91-2002)、《地下水环境监测技术规范》(HJ/T 164-2004) 相关规定，筛选出具实际可操作性的最佳条件。

(4) 校准方式的确定

参考国内外标准方法的规定，选择合适的校准方法，保证测量数据的准确度和精密度。

(5) 标准缓冲溶液的选择

包括所需试剂和配制方法，涉及试剂纯度和实验用水情况，结合原标准、《pH 值测定用缓冲溶液的制备方法》(GB/T 27501-2011)、《化学试剂 pH 测定通则》(GB/T 9724-2007) 和中华人民共和国计量检定规程《实验室 pH (酸度) 计》(JJG 119-2005) 的相关内容，充分考虑实际工作情况，合理选择配制方法或直接选用市售合格产品。

(6) 温度补偿

考察温度对测定结果的影响，研究温度补偿的分类和意义。

(7) 样品测定过程优化

主要涉及取样、搅拌和读数终点判断等内容，优化实验过程，提高结果的精密度和准确度。

(8) 干扰和消除

研究影响测定结果的因素，包括水样自身理化性质的影响、电极的影响和温度的影响。本标准的技术路线图，见图 1。

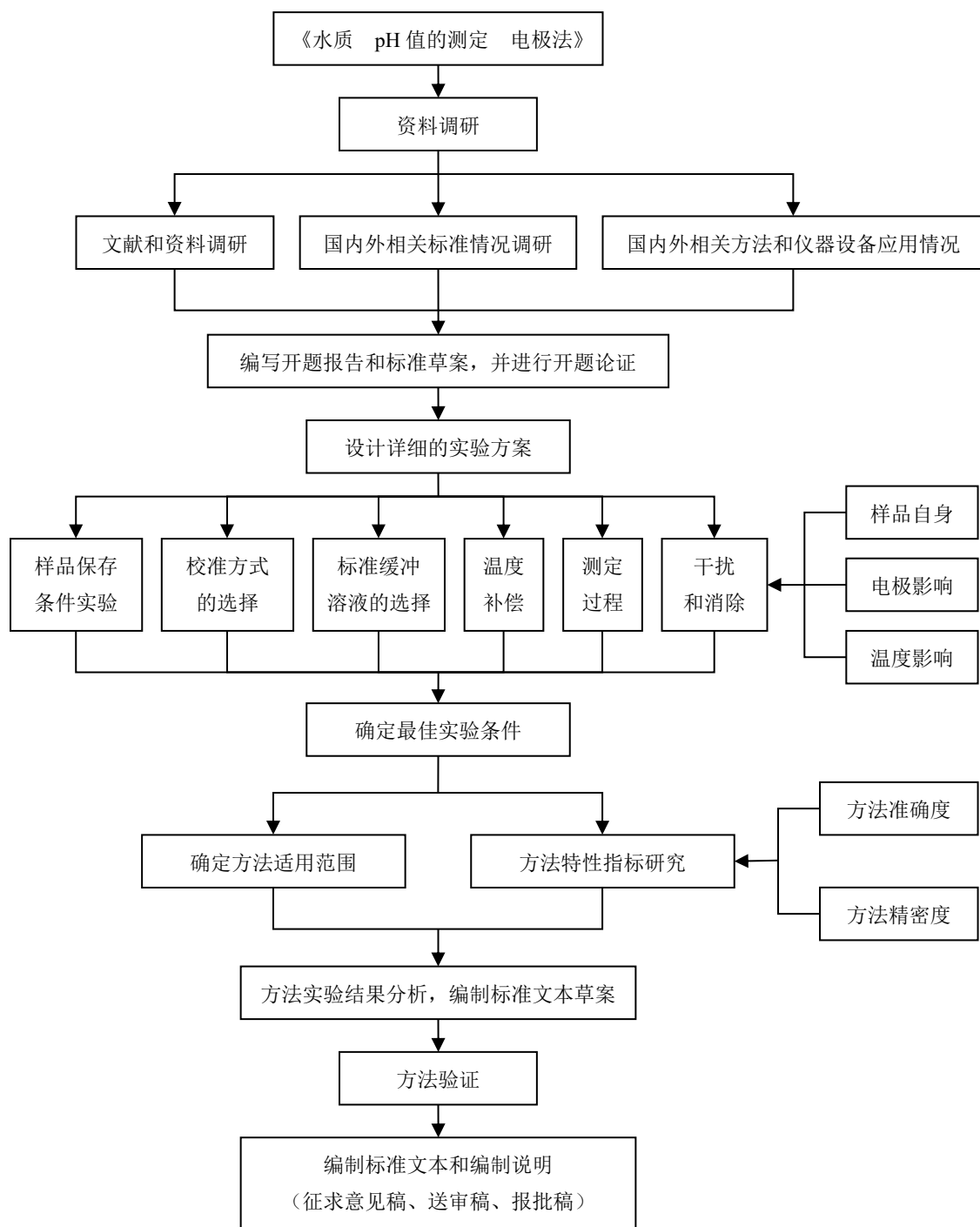


图 1 本标准修订的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

- (1) 研究建立适用于饮用水、地表水、地下水和污水 pH 值的电极法。

(2) 标准内容包含适用范围、详细操作步骤、质量保证和质量控制、注意事项等。

(3) 通过统计检验技术确认实验室内和实验室间的准确度和精密性，并能够满足相关标准的要求。

5.2 适用范围

原标准适用范围为“饮用水、地面水及工业废水”，根据目前的质量标准和排放标准（GB/T 5750、HJ/T 91、HJ/T 164 等）的分类，将工业废水改为“污水”，同时增加了地下水，修订后标准的适用范围为“饮用水、地表水、地下水和污水”。

5.3 术语和定义

原标准中 pH 的定义引自 GB 3100~3102-82《量和单位》第 151 页，目前此国家标准已被 GB 3100~3102-93 所取代，对 pH 的定义部分并未做出任何实质性修改，尽管在语言表述和符号使用方面更加规范，但表述过于繁琐。结合专家意见，简化为“指水中氢离子活度的负对数。”

5.4 方法原理

原标准只针对玻璃电极的测定，原理表述为“pH 值由测量电池的电动势而得。该电池通常由饱和甘汞电极为参比电极，玻璃电极为指示电极所组成。在 25℃，溶液每变化 1 个 pH 单位，电位差改变为 59.16 mV，据此在仪器上直接以 pH 的读数表示。温度差异在仪器上有补偿装置。”

随着技术的发展，目前测定 pH 值的电极种类很多（见 4.6.2），参比电极不只限于饱和甘汞电极，指示电极也不只限于玻璃电极，但原理都是组成原电池，测量电池的电动势，根据电位变化测定 pH 值。因此，本标准将原理修改为“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。”

5.5 试剂和材料

5.5.1 实验用水

原标准对实验用水的 pH 值和电导率均提出了具体要求，并规定煮沸和冷却后使用。本次修订优化了对实验用水的要求，指出采用新制备的去除二氧化碳的蒸馏水即可满足实验需要，详细说明见编制说明 5.8.3.2 试剂纯度和实验用水要求。

5.5.2 标准缓冲溶液。

原标准在本部分主要给出了 25℃下 pH 值分别约为 4、7、9 的三种 pH 标准溶液，本次修订在保留了上述三种 pH 标准溶液（名称修改为标准缓冲溶液）的基础上，对配制标准缓冲溶液试剂的干燥温度、称取质量的数量级等进行了优化。

原标准在本部分以表格的形式给出了其他可选用的 pH 标准溶液和各 pH 标准溶液在不同温度下的 pH 值，本次修订将这部分内容以资料性附录的形式放在了文本后面，使得文本主体结构更为简洁，重点突出。

标准缓冲溶液的选择和保存详见编制说明 5.8.3。

5.5.3 广泛 pH 值试纸。

本次修订增加内容。用于粗测样品 pH 值范围。

5.6 仪器和设备

5.6.1 仪器调研情况

5.6.1.1 仪器的名称

酸度计是一种常见的分析仪器，广泛应用于工业、电力、农业、医药、食品、科研和环保等领域。离子计是用于测量溶液中离子浓度的电化学分析仪器，当配有测定氢离子的电极时，就成为酸度计。原标准中在仪器设备中提到了“酸度计和离子浓度计”，本标准将仪器名称统一表述为“酸度计”。

5.6.1.2 仪器的性能指标

根据《实验室 pH（酸度计）计量检定规程》（JJG 119-2005），酸度计按测量精度级别可分为 0.2 级、0.1 级、0.02 级、0.01 级或 0.001 级等更高精度。按仪器体积可分为笔式（迷你型）、便携式、台式和在线式。

酸度计的生产厂家众多，进口品牌有梅特勒托利多、奥立龙、WTW、哈希等，国产品牌有雷磁、三信、衡欣、陆衡等。同一品牌一般也会有不同的产品系列，以满足不同用户的需求。目前市面上最常见的几款酸度计功能和参数见表 7。

表 7 常见酸度计型号参数

国别	品牌	类别	型号	级别	测量范围	温度补偿	被测溶液温度范围
美国	梅特勒托利多	台式	S400 Seven Excellence	0.01 级	-2~20	自动	-30~130℃
美国	梅特勒托利多	台式	S220 Seven Compact	0.01 级	-2~20	自动	-30~130℃
美国	奥立龙	台式	StarA2110	0.01 级	-2~20	自动	-5~105℃
美国	梅特勒托利多	便携式	SG68 – SevenGo Duo pro	0.01 级	-2~20	自动	-30~130℃
德国	WTW	便携式	3430	0.01 级	-2~20	自动	-5~105℃
美国	哈希	便携式	SL1000	0.01 级	0~14	自动	0~100℃
中国	雷磁	台式	PHS-3C	0.01 级	0~14	手动	5~60℃
中国	雷磁	台式	PHS-3G	0.01 级	-2~20	手动或自动	-5~105℃
中国	三信	台式	PHS-3C-01	0.01 级	0~14	手动	0~100℃
中国	雷磁	便携式	PHBJ-261L	0.001 级	-2~20	自动	-5~130℃
中国	衡欣	便携式	8601	0.01 级	0~14	自动	0~60℃

国别	品牌	类别	型号	级别	测量范围	温度补偿	被测溶液温度范围
中国	陆衡	便携式	PHB-4	0.01 级	0~14	手动或自动	0~60℃

从上表中可以看出，目前市面上可见的酸度计，无论台式还是便携式，测量范围均满足 0~14，某些型号还达到了 -2~20；温度测量范围在 0~60℃ 和 -30~130℃ 之间，此范围主要取决于电极的性能；温度补偿以自动为主；精度级别均能达到 0.01 级，根据《实验室 pH（酸度计）计量检定规程》（JJG 119-2005）中表 1 规定“0.01 级酸度计的分度值和最小显示值是 0.01 个 pH 单位”。因此，本标准综合原标准的规定和当前仪器的发展趋势，对仪器的性能指标提出了如下要求：精度为 0.01 个 pH 单位，具有温度补偿功能，pH 范围从 0 到 14。

5.6.2 电极的种类

pH 电极通常由氢离子指示电极、参比电极及温度电极（部分仪器）组成，也可以由复合电极组成。

（1）氢离子指示电极

能指示氢离子浓度（活度）的电极，常用的有氢电极、玻璃电极、醌-氢醌电极、铈电极等，见表 8。

①氢电极

氢电极的测量精密度最高，pH 适用范围最宽，是 pH 测量的基准电极，目前主要应用于高精度测量和某些特殊研究工作中，但由于使用麻烦，条件限制较多，无法普遍推广，很难实现商品化。

②玻璃电极

玻璃电极用对氢离子活度有电势响应的玻璃薄膜制成的膜电极，是常用的氢离子指示电极。通常为圆球形，球泡内置 Cl⁻活度固定的 pH 缓冲溶液，内参比电极常用银/氯化银电极。使用前浸在纯水中使表面形成一薄层溶胀层，使用时将它和另一参比电极放入待测溶液中组成电池，电池电势与溶液 pH 值直接相关。玻璃电极不受溶液的颜色、浊度、胶体物质、氧化剂、还原剂和其他杂质的影响，pH 测量范围宽广，应用广泛。

③醌-氢醌电极

醌-氢醌电极是由惰性金属 Pt 或 Au 浸入醌氢醌饱和溶液中而组成的，这种电极制备简单，不受氧化剂和其他物质的干扰，但其测定范围较窄，在高盐样品中测定误差较大，温度超过 30℃ 稳定性变差，目前基本已被淘汰。

④铈电极

铈电极是有铈/氧化铈构成的全固态电极，这种电极坚固耐用、电极响应快，便于在线测量，但测量精度较低，适用的试液及 pH 范围有限，主要应用于对玻璃有腐蚀的酸性含氟溶液。

表 8 氢离子指示电极类型

电极类型	组成	特点
氢电极	铂电极在氢离子活度为 1 mol/L 的理想溶液中所构成的电极	氢电极是 pH 测量的基准电极，测量精密度最高，使用条件限制较多，无法普遍推广。
醌-氢醌电极	醌-氢醌电极是由惰性金属 Pt 或 Au 浸入醌氢醌饱和溶液中而组成的	测定范围较窄，在高盐样品中测定误差较大，温度超过 30℃ 稳定性变差，目前基本已被淘汰。
铈电极	由铈/氧化铈构成的全固态电极	坚固耐用、电极响应快，便于在线测量，测量精度较低，适用的试液及 pH 范围有限，主要应用于对玻璃有腐蚀的酸性含氟溶液。
玻璃电极	玻璃电极用对氢离子活度有电势响应的玻璃薄膜制成的膜电极	是常用的氢离子指示电极。

目前常用的氢离子指示电极种类很多，测定范围有 pH 值 2~12，0~14 等，测定温度范围有 0~50℃、0~90℃ 等。实际测定污水样品的 pH 值范围也很宽，现场监测水样温度在 0~70℃ 左右。

(2) 参比电极

是指对溶液中氢离子活度无响应，具有已知和恒定的电极电位的电极，参比电极有硫酸亚汞电极、甘汞电极和 Ag/AgCl 电极等几种。最常用的是甘汞电极和 Ag/AgCl 电极。其中，甘汞电极存在热滞后效应，不耐高温，通常所用的饱和 KCl 溶液的甘汞电极的电极电势为 0.2415 V，而用 0.1 mol·dm⁻³ KCl 溶液的甘汞电极，其电极电势为 0.2810 V^[16]；Ag/AgCl 电极电极电势温度，重现性很好，电极电势为 0.2224 V；硫酸亚汞电极主要应用于含有银、铅、汞及硫化物离子的试液，避免他们与氯离子形成难溶性盐而堵塞盐桥孔隙^[17]。

(3) 温度电极

温度电极是提供当前溶液的温度。在不同温度时，水溶液的离子积是不同的，所以在各个不同温度下测量的值的参考性就会受到影响，温度电极提供了一个值，可以将当前温度下的 pH 值换算到室温 25℃ 下。根据能斯特方程，可以得出温度每上升 1℃，电位值变化 0.1984 mV，同时根据能斯特方程可以得出 1 个 pH 单位对应 59.157 mV，所以温度每上升 1℃，pH 值约变化 0.003 个 pH 单位^[18]。

(4) 复合电极

将氢离子指示电极（主要是玻璃电极）和参比电极组合在一起的电极就称为 pH 复合电极（部分复合电极集成了指示电极、参比电极、温度电极），是目前实验室普遍使用的电极类型。pH 复合电极的结构主要由电极球泡、玻璃支持管、内参比电极、内参比溶液、外壳、外参比电极、外参比溶液、砂芯液接界、电极帽、电极导线、插口等组成^[19]。

①电极球泡：它是由具有氢功能的锂玻璃熔融吹制而成，呈球形，膜厚在 0.1 mm~0.2 mm 左右，电阻值 < 250 MΩ (25℃)。

②玻璃支持管：是支持电极球泡的玻璃管体，由电绝缘性优良的铅玻璃制成，其膨胀系数应与电极球泡玻璃一致。

③内参比电极：主要作用是引出电极电位，要求其电位稳定，温度系数小。

④内参比溶液：零电位为 7 个 pH 单位的内参比溶液，是中性磷酸盐和氯化钾的混合溶液，玻璃电极与参比电极构成电池建立零电位的 pH 值，主要取决于内参比溶液的 pH 值及氯离子浓度。

⑤电极塑壳：电极塑壳是支持玻璃电极和液接界，盛放外参比溶液的壳体，由聚碳酸酯塑压成型。

⑥外参比电极：作用是提供与保持一个固定的参比电势，要求电位稳定，重现性好，温度系数小。

⑦外参比溶液：为 3.3 mol/L 的氯化钾凝胶电解质，不易流失，无需添加。

⑧砂芯液接界：液接界是构通外参比溶液和被测溶液的连接部件，要求渗透量稳定。

⑨电极导线：为低噪音金属屏蔽线，内芯与内参比电极连接，屏蔽层与外参比电极连接。

(5) 具有特殊功能的专用复合电极

实验室应根据水质的特点，选择合适的电极，环境监测领域用到的 pH 电极主要是玻璃电极和以玻璃电极为指示电极组成的复合电极。针对特殊的水质，可以考虑使用特殊功能化的复合电极，具体类型见表 9。

①低电导率电极

可以测量离子强度极低的样品，三芯电极膜避免了顶端极化的情况，同时确保较低的膜电位。内层填充 1 mol/L 的电解液氯化钾降低在电极膜上的浓度梯度，同时内置温度探头自动温度补偿。

②耐酸碱电极

普通玻璃电极测定 $\text{pH} > 10$ 的溶液时，电极电位与溶液 pH 值之间将偏离线性关系，测得的 pH 值比实际数值偏低，这种现象称为“碱差”或“钠差”。其产生原因是由于在强碱性溶液中，氢离子浓度很低，溶液中大量钠离子的存在，使钠离子进入玻璃电极的硅酸晶格的倾向增加。这样相界电位差的产生，除了决定于硅胶层和溶液中的氢离子浓度(活度)外，还增加了钠离子在两相中扩散而产生的相界电位。普通玻璃电极测定 pH 值小于 1 的强酸溶液，测得的 pH 值偏高，称为“酸差”。产生“酸差”的原因是：当测定酸度大的溶液时，pH 电极玻璃膜表面可能吸附酸性分子所致。耐酸碱 pH 电极由于结构的特殊性，可以很大程度上避免上述情况的发生，提高测量数据的准确性^[20-23]。这类电极的测定范围能达到 0~14 个 pH 值单位。

④耐高盐 pH 电极

适用于盐分含量高的样品测定，具备温度补偿功能。

⑤耐氢氟酸 pH 电极

由于高浓度含氟酸性废水对玻璃电极有一定的腐蚀，测定这类水质样品需要使用耐氢氟酸 pH 电极。

表 9 复合 pH 电极主要类型

电极类型	特点	测量范围	测量温度范围
普通电极	将玻璃电极和参比电极组合在一起的电极，是常用的氢离子指示电极。	0~14	0~100℃

电极类型		特点	测量范围	测量温度范围
专 用 电 极	低电解质 pH 电极	用于电解质含量低的水体，如超纯水	0~14	5~60℃
	耐酸碱 pH 电极	用于强酸性、强碱性水体，如 pH<1、pH>10 的工业废水	0~14	0~100℃
	耐高盐 pH 电极	用于盐含量高的水体，如高盐工业废水	0~14	0~100℃
	耐氢氟酸 pH 电极	用于高浓度含氟酸性废水	1~11	0~100℃

综上，随着科技的发展，电极种类不再仅仅是原标准中规定的“玻璃电极和甘汞电极”分体式电极，还包括种类繁多的复合电极。复合电极结实耐用，操作和维护便捷，应用更为广泛。原标准规定电极要求是“玻璃电极和甘汞电极”，已远远不符合目前电极的发展情况，氢离子指示电极不仅仅是玻璃电极，参比电极也不仅仅是甘汞电极。因此本标准规定电极可为“分体式 pH 电极或复合 pH 电极”。

水质情况复杂，不同电极的适用范围不同，因此本标准在注意事项中规定“使用电极前，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。”

5.6.3 本标准用到的仪器设备

5.6.3.1 采样瓶：聚乙烯瓶。

原标准中未对采样瓶的材质进行规定，本标准对采样瓶的选择见编制说明 5.7.2.2。

5.6.3.2 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。

原标准规定了“仪器 5.1 酸度计或离子浓度计。常规检验使用的仪器，至少应当精确到 0.1pH 单位，pH 范围从 0 至 14，如有特殊需要，应使用精度更高的仪器”。本标准根据实际调研结果（见编制说明 5.6.1 仪器调研情况）统一了仪器的名称，提出了对仪器级别和功能的具体要求。

5.6.3.3 电极：分体式 pH 电极或复合 pH 电极。

原标准只规定了“5.2 玻璃电极和甘汞电极”，根据实际调研，电极种类不再仅仅是原标准中规定的“玻璃电极和甘汞电极”电极，还包括种类繁多的复合电极，复合电极结实耐用，操作和维护便捷，应用更为广泛。此次修订增加了电极的类型，具体调研情况见编制说明 5.6.2。

5.6.3.4 磁力搅拌器：带聚乙烯包裹的搅拌子。

5.6.3.5 温度计：0℃~100℃。

5.6.3.6 烧杯：聚乙烯或硬质玻璃材质，100 ml。

由于碱性样品对玻璃材质具有腐蚀作用，因此在测定碱性样品时可用聚乙烯材质的烧杯分取样品。

5.6.3.7 一般实验室常用仪器和设备。

5.7 样品

5.7.1 样品采集

原标准未对样品采集作出任何规定。本标准将按照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定采集样品。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）。

5.7.2 样品保存条件实验

5.7.2.1 国内外相关标准方法对 pH 样品的保存条件规定

国内外相关标准方法对 pH 样品的保存条件规定见表 10。

表 10 pH 样品保存条件汇总

标准来源	采样容器材质	保存时间	保存温度
ISO 10523:2012	聚乙烯或玻璃	建议现场测定	2℃~8℃避光
《水质 样品的保存和管理技术规定》 (HJ 493-2009)	聚乙烯或玻璃	12 h 尽量现场测定	—
《地表水和污水监测技术规范》 (HJ/T 91-2002)	聚乙烯或玻璃	12 h 尽量现场测定	—
《地下水环境监测技术规范》 (HJ/T 164-2004)	聚乙烯或玻璃	12 h 尽量现场测定	—

5.7.2.2 采样容器

原标准方法仅对标准溶液的保存提出了具体要求（标准溶液要在聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶中密封保存），未对采样容器进行规定。《水质 样品的保存和管理技术规定》（HJ 493-2009）、《地表水和污水监测技术规范》（HJ/T 91-2002）和《地下水环境监测技术规范》（HJ/T 164-2004）中均规定 pH 采样容器材质为玻璃或塑料，考虑到现场采样时可能会用矿泉水瓶，因此，标准编制组分别选取硬质玻璃瓶、聚乙烯瓶和矿泉水瓶采集酸性、中性和碱性的实际样品对 pH 进行测定，观察是否会对结果产生影响，结果见表 11。

表 11 不同材质采样容器对水质样品 pH 值的影响

样品来源	样品编号	硬质玻璃瓶	聚乙烯瓶	矿泉水瓶
电镀废水	1	4.89	4.89	4.88
	2	4.55	4.56	4.56
	3	4.02	4.01	4.01
地表水	4	7.48	7.47	7.47
	5	7.03	7.03	7.03
	6	7.92	7.92	7.91
造纸废水	7	10.11	10.10	10.10

样品来源	样品编号	硬质玻璃瓶	聚乙烯瓶	矿泉水瓶
	8	10.93	10.93	10.92
	9	10.47	10.47	10.48

由表 11 的实验结果可见，采用硬质玻璃瓶、聚乙烯瓶、矿泉水瓶采集样品，不会对实验结果产生影响，但是强碱性溶液会腐蚀玻璃，同时为了使实际采样工作更加便捷，本标准规定采样瓶为聚乙烯瓶。

5.7.2.3 样品保存时间和保存温度

原标准方法规定，pH 最好现场测定，否则，应在采样后把样品保持在 0℃~4℃，并在采样后 6 h 之内进行测定。相关标准规范《水质 样品的保存和管理技术规定》(HJ 493-2009) 也建议样品采集后，尽量现场测定。标准编制组选取酸性、中性和碱性三种具有代表性的实际样品分别在不同保存时间和温度条件下进行实验，结果见表 12 和图 2~图 5。

表 12 样品保存时间和保存温度对测定结果的影响

保存时间和温度		酸性样品 1	酸性样品 2	中性样品 1	中性样品 2	碱性样品 1	碱性样品 2
现场		2.12	1.01	6.74	7.22	11.93	10.37
2 h	常温	2.16	1.03	6.72	7.24	11.82	10.35
	0~4℃	2.13	1.04	6.73	7.25	11.87	10.36
4 h	常温	2.82	1.04	6.66	7.23	11.23	10.41
	0~4℃	2.39	1.04	6.68	7.25	11.61	10.40
6 h	常温	3.35	1.06	6.43	7.27	10.24	10.39
	0~4℃	3.30	1.05	6.52	7.27	10.87	10.40
8 h	常温	3.76	1.07	6.26	7.29	9.62	10.42
	0~4℃	3.70	1.08	6.36	7.29	10.25	10.41
12 h	常温	3.86	1.08	6.18	7.30	9.40	10.41
	0~4℃	3.77	1.07	6.32	7.30	9.89	10.41
24 h	常温	4.65	1.09	5.84	7.30	8.47	10.43
	0~4℃	4.22	1.10	6.10	7.30	9.15	10.43

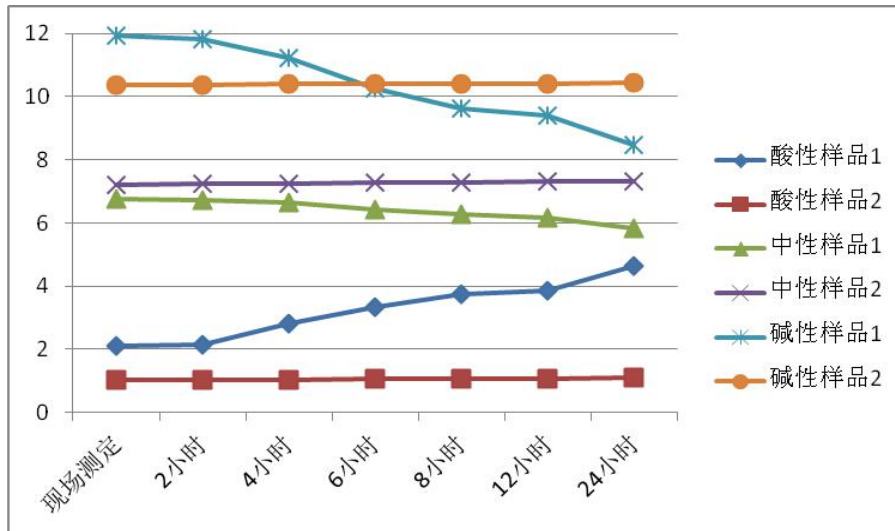


图 2 室温保存样品 pH 值变化趋势

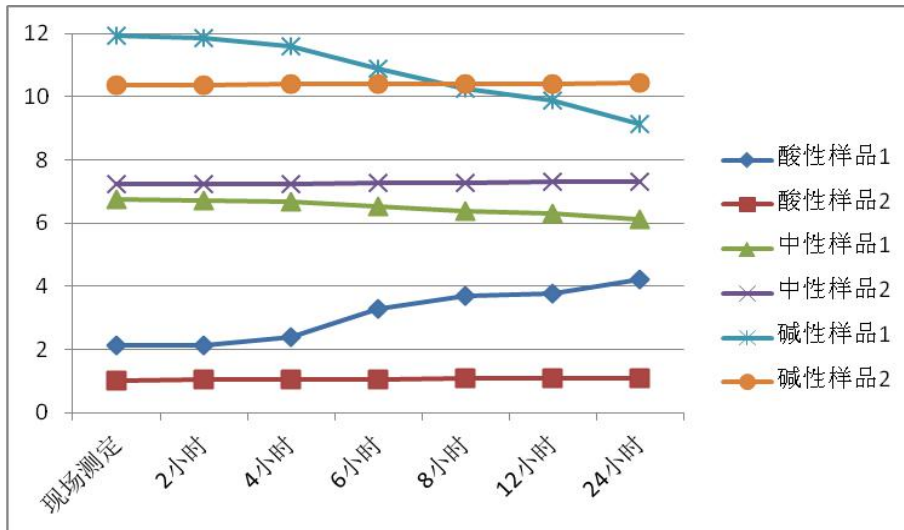


图 3 0~4°C保存样品 pH 值变化趋势

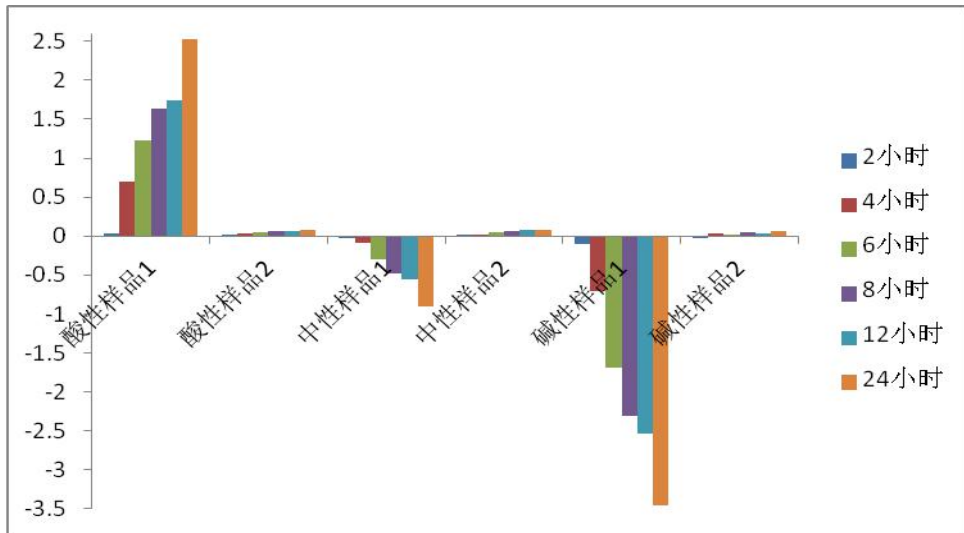


图4 室温保存样品 pH 值与现场测定的差值

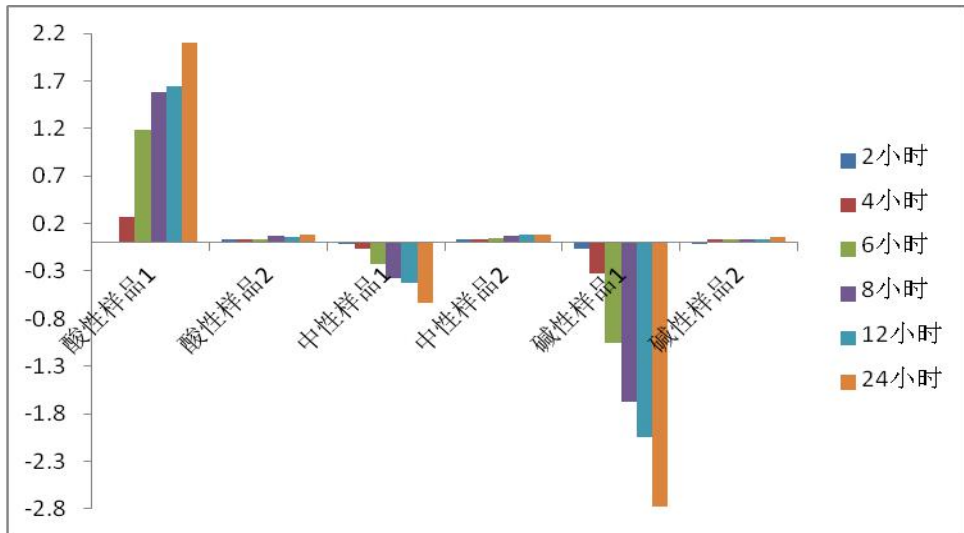


图5 0~4°C保存样品 pH 值与现场测定的差值

由图2、图3、图4和图5可以看出，酸性和碱性样品1保存时间极短，中性样品1保存时间相对长，低温（0~4°C）保存效果好；酸性样品2、碱性样品2和中性样品2在24小时内，采用两种保存方式（室温和0~4°C保存），测定结果基本没有变化。这说明水样本身的性质会影响样品的保存和测定，不同的样品差异很大。

原标准中对样品的保存规定为“尽量现场测定。否则，应在采样后把样品保持在0~4°C，并在采样后6h之内进行测定”。本标准编制组根据以上实验数据，建议尽量采用便携式pH计进行现场测定，对于在现场无法测定pH值的样品，应在采样后密封保存，防止空气中二氧化碳的溶入或样品中二氧化碳的挥发而影响pH值。尽管保存时间越长，数据的偏差也越大，6h的实验结果优于12h，但考虑到样品采集地点与分析实验室的距离问题，可操作性差，同时《水质 样品的保存和管理技术规定》（HJ 493-2009）、《地表水和污水监测技术规范》（HJ/T 91-2002）和《地下水环境监测技术规范》（HJ/T 164-2004）中均规定12h内进行测

定。因此，此次修订规定尽量现场测定，否则，按照 HJ 493 的相关规定保存样品。

5.8 分析步骤

5.8.1 测定前准备

原标准未对测定前的准备工作进行描述。本标准根据实际工作的需要，作出如下要求：按照电极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。

5.8.2 仪器校准

原标准中的的仪器校准部分描述如下：

用标准溶液校正仪器，该标准溶液与水样 pH 相差不超过 2 个 pH 单位。从标准溶液中取出电极，彻底冲洗并用滤纸吸干。再将电极浸入第二个标准溶液中，其 pH 大约与第一个标准溶液相差 3 个 pH 单位，如果仪器响应的示值与第二个标准溶液的 pH (S) 值之差大于 0.1pH 单位，就要检查仪器、电极或标准溶液是否存在问题。当三者均正常时，方可用于测定样品。

上述内容存在以下几个问题：

a) 缺少粗测步骤，即首先应采用广泛 pH 值试纸对样品进行测定，以便选择合适的标准溶液；

b) “与水样 pH 相差不超过 2 个 pH 单位”表述不清，是指两种标准溶液都与水样 pH 相差不超过 2 个 pH 单位？还是其中任何一个即可？

c) 整个校准过程也存在歧义，“如果仪器响应的示值与第二个标准溶液的 pH (S) 值之差大于 0.1pH 单位，就要检查仪器、电极或标准溶液是否存在问题。”应该是当采用两种标准溶液校准完毕后，回测第一种校准溶液时，仪器示值应与理论值小于 0.1 个 pH 单位。

d) 校准过程中的仪器示值与参考值差太大，影响结果的准确性。

针对上述问题，本标准结合国内外标准方法和实验结果，做出了如下修订。

(1) 校准方式（单点、两点、多点）

国内外标准分析方法中对校准方法的规定见下表：

表 13 仪器校准方式归纳

方法来源	校准方式
ASTM D1293-12	至少选择两点校准
ASTM E70-07(2015)	两点校准
ISO 10523:2012	两点校准
《化学试剂 pH 值测定通则》(GB/T 9724-2007)	两点校准
《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750.4-2006)	两点校准

纵观国内外的主要标准分析方法，基本都采用两点校准法，所以标准编制组规定沿用原标准采用两点校准法。

(2) 校准溶液的选择

标准溶液与水样 pH 相差多少个 pH 单位、用于两点校准的标准溶液 pH 相差多少个 pH 单位。通过在不同校准方式下测定酸性、中性、碱性有证标准样品的实验来检验校准方式的合理性，结果见表 14 和图 6。

表 14 校准方式对测定结果的影响

标准样品编号	保证值及不确定度范围	两种标准溶液 pH 4.00 / 6.86	两种标准溶液 pH 6.86 / 9.18	两种标准溶液 pH 4.00 / 9.18
202165	4.13±0.05	4.12	4.23 (读数稳定时间长)	4.20
202168	7.36±0.05	7.31 (读数稳定时间长)	7.37	7.30
202170	9.04±0.10	8.00 (读数稳定时间长)	9.02	9.16

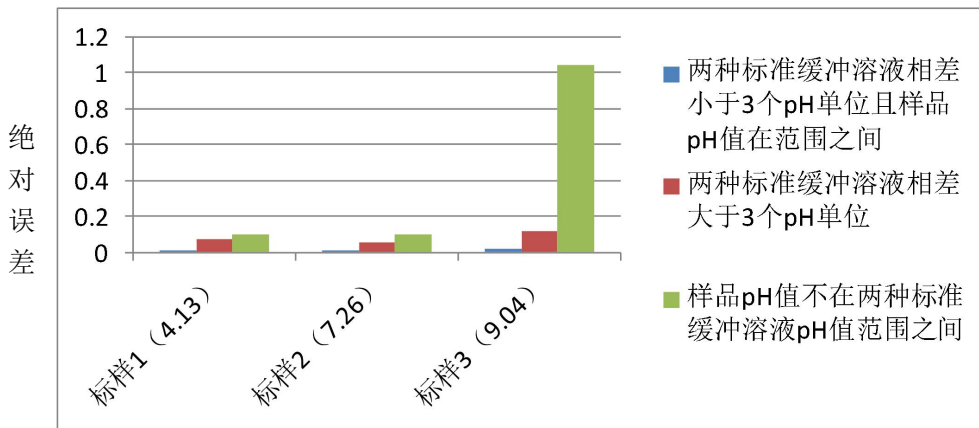


图 6 标准缓冲溶液的选择条件

由上表实验结果可以看出，当样品 pH 值位于两种标准溶液（大约相差 3 个 pH 单位）之间，且与其中一种标准溶液的 pH 值相差不超过 2 个 pH 单位时，测定结果准确度良好；当样品 pH 值超出两种标准溶液的校准范围时，测定过程稳定时间长，且结果发生偏离（不在给定的保证值及不确定度范围内），不同 pH 值样品的偏离程度差别很大，对于碱性溶液偏差 1 个多 pH 单位；当两种标准溶液的校准范围过宽，即大于 3 个 pH 单位时，也会影响测定结果的准确度。

因此本标准规定使用广泛 pH 值试纸粗测样品的 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。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 值之差不得超过 2 个 pH 单位。

(3) 校准方法

原标准规定“如果仪器响应的示值与第二个标准溶液的 pH(S)值之差大于 0.1pH 单位”，

则重新校准。根据 4.6.1 仪器调研情况，目前不论是实验室仪器还是现场便携式仪器精度级别均能达到 0.01 级，根据《实验室 pH（酸度计）计量检定规程》（JJG 119-2005）中表 1 规定“0.01 级酸度计的分度值和最小显示值是 0.01 个 pH 单位”，因此仪器校准时允许的偏差可以达到小数点后两位，根据实际情况本标准规定：仪器的示值与标准缓冲溶液的 pH 值之差应 \leq 0.05 个 pH 单位，否则应重新校准。具体校准过程如下：

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（参见表 17）。
- b) 用实验用水冲洗电极并用滤纸边缘吸去电极表面水分，将电极浸入第二个标准溶液中，缓慢水平搅拌，避免产生气泡，待读数稳定后，调节仪器示值与标准缓冲溶液的 pH 值一致（参见表 17）。
- c) 用实验用水冲洗电极并用滤纸边缘吸去电极表面水分，将电极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（参见表 17）之差应 \leq 0.05 个 pH 单位，否则重复步骤 a) 和 b)，直至合格。

5.8.3 标准缓冲溶液

5.8.3.1 标准缓冲溶液的种类

测定不同 pH 值范围的实际样品应选择适宜的标准缓冲溶液对酸度计进行校正，原标准中标准缓冲溶液的配制方法参考了 1985 年出版的美国《水和废水标准检验法》15 版（中文译本），版本较老。目前，美国《水和废水标准检验法》已经更新到了第 25 版，我国也已经出台了相关的国家标准《pH 测定用缓冲溶液制备方法》（GB/T 27501-2011）。主要是在缓冲溶液的种类和 25℃ 的 pH 值数值方面略有差异，见表 15。

表 15 标准缓冲溶液的差异

标准物质名称	25℃ 的 pH 值			配制 1 L 标准溶液所需标准物质的质量 (g)		
	原标准：美国《水和废水标准检验法》（第 15 版）	美国《水和废水标准检验法》（第 25 版）	《pH 测定用缓冲溶液制备方法》（GB/T 27501-2011）	原标准：美国《水和废水标准检验法》（第 15 版）	美国《水和废水标准检验法》（第 25 版）	《pH 测定用缓冲溶液制备方法》（GB/T 27501-2011）
四草酸钾	1.679	1.679	1.680	12.61	12.61	12.61
酒石酸氢钾	3.557	3.557	3.559	6.4	>7	>7
邻苯二甲酸氢钾	4.008	4.004	4.003	10.12	10.12	10.12
磷酸氢二钠	6.865	6.863	6.864	3.533	3.533	3.533
磷酸二氢钾				3.388	3.387	3.387
磷酸氢二钠	7.413	7.415	—	4.302	4.303	—
磷酸二氢钾				1.179	1.179	—
硼砂	9.180	9.183	9.182	3.80	3.80	3.80

标准物质名称	25℃的 pH 值			配制 1 L 标准溶液所需标准物质的质量 (g)		
	原标准：美国《水和废水标准检验法》(第 15 版)	美国《水和废水标准检验法》(第 25 版)	《pH 测定用缓冲溶液制备方法》(GB/T 27501-2011)	原标准：美国《水和废水标准检验法》(第 15 版)	美国《水和废水标准检验法》(第 25 版)	《pH 测定用缓冲溶液制备方法》(GB/T 27501-2011)
氢氧化钙	12.454	12.454	12.460	1.5	>2	>2
柠檬酸二氢钾	3.776	3.776	—	11.4	11.41	—
碳酸氢钠	10.012	10.014	—	2.092	2.092	—
碳酸钠				2.640	2.640	—

- a) 由上表可知，相比于美国《水和废水标准检验法》，GB/T 27501-2011 中的标准缓冲溶液少了 3 种，分别是 25℃时 pH 值为 7.415、3.776 和 10.014。由于已经包含 3.559 缓冲溶液与 3.776 非常接近，6.864 与 7.415 也很接近，9.183 与 10.014 也较接近，考虑到仪器校准时，两种标准缓冲溶液 pH 值相差约 3 个 pH 单位，GB/T 27501-2011 中的缓冲溶液种类完全能够满足实际需要。
- b) 在缓冲溶液种类相同，且配制过程完全一致的情况下，25℃时的 pH 理论值存在细微差别，但仅在小数点后第三位有区别。由于本标准对仪器设备的要求是满足 0.01 级，所以不会对整个测定过程产生影响。
- c) 由于不存在醋酸-醋酸钠基准物质，且二者化学性质不稳定，不宜作为仪器校准用缓冲溶液。同时为了使修订后的标准能更好的适应我国的标准体系，标准编制组规定标准缓冲溶液的配制方法和不同温度下标准缓冲溶液对应的 pH 值参考 GB/T 27501-2011。也可直接购买市售标准溶液。

表 16 标准缓冲溶液的组成

溶液代号	标准物质的名称	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

表 17 不同温度下溶液对应的 pH 值

温度 (℃)	B1	B3	B4	B6	B9	B12
0	1.668	—	4.006	6.981	9.458	13.416

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

5.8.3.2 试剂纯度和实验用水要求

标准缓冲溶液的配制与试剂的纯度和对实验用水的要求密切相关。表 18 列出了部分方法对二者的规定。

表 18 相关标准方法中的对试剂纯度和实验用水的要求

方法名称	试剂纯度	实验用水	备注
原标准《水质 pH 值的测定 玻璃电极法》GB 6920-86	分析纯或优级纯	煮沸并冷却、电导率小于 2×10^{-6} S/cm 的蒸馏水，其 pH 以 6.7~7.3 之间为宜。	—
《pH 值测定用缓冲溶液的制备方法》(GB/T 27501-2011)	分析纯	实验室一级水或电导率不大于 0.2×10^{-6} S/cm 的重蒸馏水或去离子水，煮沸并冷却后使用。	0.001 级仪器使用的溶液用基准试剂配制。
《实验室 pH (酸度) 计》(JJG 119-2005)	0.001 级仪器使用一级标物；其他级别的仪器使用二级标物。	二次蒸馏水或去离子水，其电导率应小于 2×10^{-6} S/cm	如果用于 0.1 级仪器，可使用普通蒸馏水。
《化学试剂 pH 值测定通则》(GB/T 9724-2007)	基准试剂	符合 GB/T 6682 中三级水规格	—

由于仪器设备部分规定：精度级别为 0.01 级，并综和上述标准的规定，标准编制组对

试剂纯度的要求为分析纯。同时，为了检验实验用水对测定结果的影响，标准编制组分别采用《分析实验室用水规格和试验方法》(GB/T 6682-2008)中规定的实验用水级别(见表 19)中的三级水配制标准样品，测定结果见表 20。

表 19 分析实验室用水规格

名称	一级	二级	三级
pH 值范围 (25℃)	—	—	5.0~7.5
电导率(25℃)/(S/cm)	$\leq 0.1 \times 10^{-6}$	$\leq 1 \times 10^{-6}$	$\leq 5 \times 10^{-6}$

表 20 实验用水对测定结果的影响

标准样品编号	保证值及 不确定度范围	测定结果			
		一级水	二级水	三级水	煮沸冷却的三级水
202165	4.13±0.05	4.07	4.06	4.20	4.12
202169	4.12±0.07	4.04	4.20	4.22	4.13
202168	7.36±0.05	7.41	7.30	7.28	7.36
202171	7.15±0.05	7.10	7.08	7.23	7.17
202170	9.04±0.10	9.15	8.03	8.00	9.03
202157	9.03±0.05	8.97	9.10	8.14	9.02

由表 19 可知，三级水的 pH 范围为 5.0~7.5，电导率 $\leq 5 \times 10^{-6}$ S/cm，这两项指标均低于原标准对实验用水的要求(电导率小于 2×10^{-6} S/cm 的蒸馏水，其 pH 以 6.7~7.3 之间为宜)。由表 20 可知，用煮沸冷却的三级水配制标准样品，测定结果均与保证值最接近；用未经煮沸的一级水、二级水、三级水配制的标准样品，测定结果均发生了偏离。可见空气中二氧化碳对测定的影响是关键性因素，因此，修订后的标准要求采用新制备的去除二氧化碳的蒸馏水作为实验用水。

5.8.3.3 标准缓冲溶液的配制方法

标准缓冲溶液的配制方法参考《pH 值测定用缓冲溶液的制备方法》(GB/T 27501-2011)。具体如下：

B1 0.05 mol·kg⁻¹ 四草酸氢钾溶液：称取在(54±3)℃下烘干 4~5 h 的四草酸氢钾 12.61 g，溶于蒸馏水中，于 25℃下在容量瓶中稀释至 1 L。

B3 25℃饱和酒石酸氢钾溶液：在磨口玻璃瓶中装入蒸馏水和过量的酒石酸氢钾粉末(大于 7 g/L)，温度控制在(25±3)℃，剧烈摇动 20 min~30 min，溶液澄清后，用倾泻法取清液备用。

B4 0.05 mol·kg⁻¹ 邻苯二甲酸氢钾溶液：称取(105~110)℃下烘干 2h 的邻苯二甲酸氢钾 10.12 g，溶于蒸馏水中，于 25℃下在容量瓶中稀释至 1 L。

B6 0.025 mol·kg⁻¹ 磷酸氢二钠和 0.025 mol·kg⁻¹ 磷酸二氢钾混合溶液：分别称取先在（110~120）℃下烘干 2h 的磷酸氢二钠 3.53 g 和磷酸二氢钾 3.39 g，溶于蒸馏水，于 25℃下在容量瓶中稀释至 1 L。

B9 0.01 mol·kg⁻¹ 硼砂溶液：称取硼砂 3.80 g（注意：不能烘），溶于蒸馏水，于 25℃下在容量瓶中稀释至 1 L。

B12 25℃饱和氢氧化钙溶液：在玻璃磨口瓶或聚乙烯塑料瓶中装入蒸馏水和过量的氢氧化钙粉末（大于 2 g/L），温度控制在（25±3）℃，剧烈摇动 20 min~30 min，溶液澄清后，用倾泻法取清液备用。

B9 和 B12 两种碱性溶液，应装于聚乙烯瓶中保存。其他标准溶液一般放入冰箱可保存 2~3 个月，若发现有混浊、发霉或沉淀等现象，不能继续使用。上述 6 种 pH 标准溶液也可直接购买市售合格产品。根据实际工作需要，水样一般分酸性、中性和碱性三类，因此常选择 B4、B6 和 B9 三种 pH 标准溶液来校正仪器，当被测样品 pH 值过高或过低时，再选择配制与其 pH 值相近似的标准溶液校正仪器。与原标准的差异见表 21。

表 21 与原标准标准溶液配制的差异

主要差异	标准溶液 pH	标准溶液配制方法
原标准	甲（pH 4.008，25℃） 乙（pH 6.865，25℃） 丙（pH 9.180，25℃）	甲：邻苯二甲酸氢钾 10.12 g 乙：磷酸二氢钾 3.388 g+磷酸氢二钠 3.533 g 丙：硼砂 3.80 g
修订标准	甲（pH 4.003，25℃） 乙（pH 6.864，25℃） 丙（pH 9.182，25℃）	甲：邻苯二甲酸氢钾 10.12 g 乙：磷酸二氢钾 3.39g+磷酸氢二钠 3.53 g 丙：硼砂 3.80 g

原标准方法中规定：标准溶液要在聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶中密封保存。在室温条件下标准溶液一般以保存 1~2 个月为宜，当发现有浑浊、发霉或沉淀现象时，不可继续使用。在 4℃冰箱内存放，且用过的标准溶液不允许再倒回去，这样可以延长使用期限”。原标准对于 pH 标准缓冲溶液表述不够清楚，如 pH 标准缓冲溶液是既可以保存在聚乙烯瓶中也可以保存在硬质玻璃瓶中，还是需要根据 pH 标准缓冲溶液的本身性质选择合适的保存容器，对于 4℃冰箱内存放也未给出合适的期限。

标准编制组参照《pH 值测定用缓冲溶液的制备方法》（GB/T 27501-2011）中的规定对标准缓冲溶液的保存提出以下要求：碱性标准溶液应装于聚乙烯瓶中密封保存。其他标准溶液一般放入 4℃冰箱中冷藏保存 2~3 个月，若发现有混浊、发霉或沉淀等现象时，不能继续使用。据了解，目前国内大部分环境监测实验室均直接购买市售 pH 缓冲溶液制剂，且说明书中均写明了保存方法和有效期，因此标准编制组规定：对于市售标准缓冲溶液按照说明书使用和保存。

5.8.4 温度补偿

温度会影响电极的电位和水的电离平衡，对测定结果产生影响。

根据能斯特（NERNST）公式：

$$E = E_0 + \frac{2.303RT}{nF} \times \lg aMe$$

式中： E —— 电位；

E_0 —— 电极的标准电压；

R —— 气体常数；

T —— 开氏绝对温度；

F —— 法拉第常数；

n —— 被测离子的化合价；

aMe —— 离子的活度。

由能斯特方程可知：温度 T 是影响测量的重要原因。以温度升高为例，当温度升高时，被测溶液中离子的扩散速率加快，使其与 pH 电极膜内离子交换速率也加快，从而使接界电位的平衡被打破，同时流动扩散电位平衡也被改变，pH 的测量结果就发生了改变^[19-21]。标准编制组选取酸性、中性和碱性三种实际样品，分别在 0~95℃ 温度范围内测定 pH 值，具体实验结果见表 22。

表 22 不同温度下三种实际样品的 pH 值测定结果

$T(^{\circ}\text{C})$	酸性样品	中性样品	碱性样品
0	4.01	7.12	9.52
5	4.01	7.09	9.45
10	4.00	7.06	9.38
15	4.00	7.04	9.32
20	4.00	7.02	9.26
25	4.01	7.00	9.21
30	4.01	6.99	9.16
35	4.02	6.98	9.11
40	4.03	6.97	9.06
45	4.04	6.97	9.03
50	4.06	6.97	8.99
55	4.08	6.98	8.96
60	4.10	6.98	8.93
65	4.13	6.99	8.90
70	4.16	7.00	8.88
75	4.19	7.02	8.86
80	4.22	7.04	8.83
85	4.26	7.06	8.80
90	4.30	7.09	8.79
95	4.35	7.12	8.77

由表 22 可见，随着温度的升高，酸性样品的 pH 值呈现升高的趋势；中性样品的 pH 值先下降，再平稳，最后又升高；偏碱性样品的 pH 值呈现下降的趋势；温度对碱性样品 pH 值的影响较酸性样品和中性样品更大。标准编制组建议采用温度补偿法进行测量。

温度补偿包括电极斜率的温度补偿、溶液温度补偿、电极零点（包括测量电极和参比电极）的温度补偿三部分。电极零点的温度补偿与电极本身的材质有关，所引起的误差也很小，所以往往忽略不计；溶液的温度补偿主要是由溶液本身的理化性质决定的，由于不同的溶液含有的成分差异较大，在不同温度下的电离平衡常数也不相同，所以仪器无法进行准确的温度补偿；在离子计或 pH 计上设置的温度补偿通常是指电极斜率的温度补偿。

目前，仪器常见的温度补偿方式有两种，分别是手动温度补偿（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，将酸度计的温度补偿旋钮或按键设定至该温度上，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 17）。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 17，测定样品时，自动测量样品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。

原标准在仪器校准部分规定“先将水样与标准溶液调到同一温度，记录测定温度，并将仪器温度补偿旋钮调至该温度上”。但并未提及具有自动温度补偿功能的仪器该如何操作。

本标准将沿用原标准对于手动温度补偿的规定，同时增加对具有自动温度补偿功能仪器的规定。具体表述为：手动温度补偿的仪器，标准缓冲溶液与样品保持同一温度，用温度计测量并记录温度。校准时，将酸度计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，按照仪器说明书进行操作。添加了注的内容“现场测定时必须使用带有自动温度补偿功能的仪器”，因为现场测定受条件所限，不易将标准缓冲溶液的温度调节至与样品温度保持一致，因此必须选用自动温度补偿方式来进行测定，以确保数据的准确可靠。据调研，目前便携式现场测定的酸度计均具有自动温度补偿功能。

5.8.5 样品测定

5.8.5.1 取样

原标准未对取样过程进行规定，指出“测定样品时，先用蒸馏水认真冲洗电极，再用水样冲洗，然后将电极浸入样品中”，本标准规定：将水样倒入烧杯中，依次用实验用水和样品冲洗电极，再将电极浸入水样中。

5.8.5.2 搅拌

原标准中规定：测定样品时，需小心摇动或进行搅拌使其均匀后再进行测定，未提及使用磁力搅拌器进行搅拌。本实验分别选用酸性、中性、碱性三种实际样品进行实验，结果见表 23。

表 23 搅拌方式对 pH 测定结果及稳定时间的影响

样品编号	不搅拌	小心摇动 (不产生气泡)	搅拌器搅拌 (不产生旋涡)
酸性样品	4.83 (28 s)	4.90 (17 s)	4.88 (14 s)
	4.87 (25 s)	4.88 (20 s)	4.89 (16 s)
	4.89 (32 s)	4.87 (18 s)	4.89 (12 s)
极差	0.06	0.03	0.01
中性样品	6.83 (43 s)	6.89 (25 s)	6.90 (23 s)
	6.90 (40 s)	6.89 (29 s)	6.88 (18 s)
	6.84 (43 s)	6.87 (30 s)	6.89 (21 s)
极差	0.07	0.02	0.02
碱性样品	8.09 (52 s)	7.99 (35 s)	8.03 (20 s)
	8.04 (57 s)	8.00 (30 s)	8.00 (23 s)
	8.07 (47 s)	8.02 (28 s)	8.00 (19 s)
极差	0.05	0.03	0.03

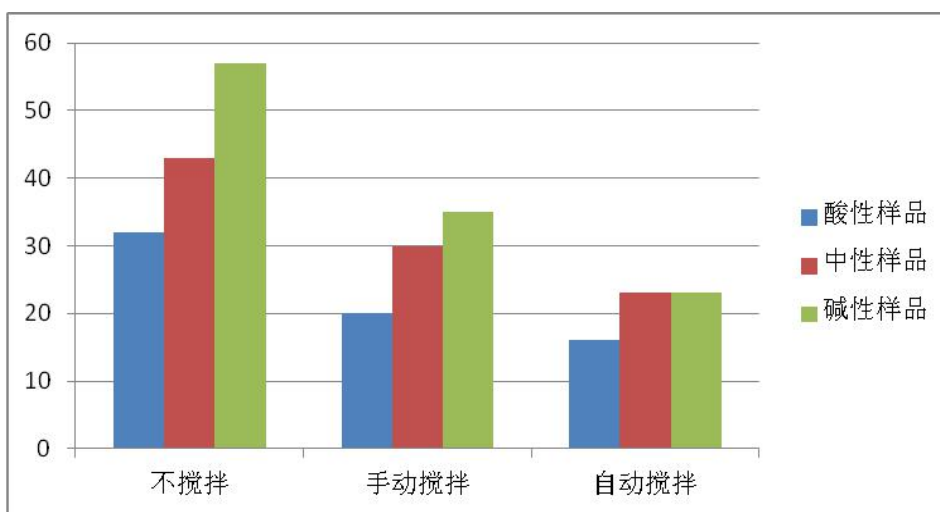


图 7 搅拌方式对稳定时间的影响

由表 23 和图 7 可见，不搅拌所需的温度时间长，偏差大，手动搅拌（不产生气泡）和搅拌器搅拌（不产生旋涡），均具有加速稳定的作用。本标准规定：缓慢水平搅拌，避免产生气泡。实验室测定也可使用磁力搅拌器搅拌，转速以不产生漩涡为准。由于水样的流动也会影响电极的稳定性，因此现场监测不能原位测定，应将水样倒入烧杯中测定。

5.8.5.3 读数

原标准中未对读数稳定给出具体的判断标准，仅简单描述为“静置，待读数稳定时记下 pH 值”。且未提到具有自动读数功能的仪器如何读取数据。由于水样种类繁多，pH 值范围

较广，所以测定过程中会发现，不同样品的读数稳定时长差异很大，目前市场上可见的 pH 计都具有自动判断终点功能，因此，可按照仪器说明书进行设置，测定时直接读取仪器示数即可。国内外标准方法中对读数终点的规定见表 24。

表 24 读数终点判断标准

标准来源	判断依据
ASTM E70-07 (2015)	1~2 分钟内显示漂移小于 ± 0.01 pH 单位
ASTM 1293-12	1 分钟内读数变化小于 0.02 个 pH 单位
GB/T 9724-2007	至少稳定 1 分钟，两次测定的 pH 值允许误差不得大于 ± 0.02 个 pH 单位
GB/T 8538-2016	读数时间为 1 分钟

ASTM E70-07 (2015) 中规定在 1~2 分钟内显示漂移小于 ± 0.01 pH 单位即视为达到稳定读数状态；ASTM 1293-12 中规定在 1 分钟内读数变化小于 0.02 个 pH 单位即可记录测量数据；GB/T 9724-2007 中规定读数至少稳定 1 分钟，两次测定的 pH 值允许误差不得大于 ± 0.02 个 pH 单位；GB/T 8538-2016 中规定读数时间为 1 分钟。

仪器读数的稳定时间与电极、酸度计以及水样均有关，编制组对地表水、地下水、饮用水以及 12 个不同行业的废水，共计 23 个水样，分别采用现场和实验室仪器进行测定，记录读数时间（判定依据以 1 min 之内读数变化小于 0.05 个 pH 单位），结果见下表。

表 25 测定不同水质 pH 值时的稳定时间

水质类别	实验室台式仪器			便携式仪器			偏差
	温度 (°C)	pH 值	稳定时间 (s)	温度 (°C)	pH 值	稳定时间 (s)	
地表水 (排污河)	24	8.50	203	23	8.60	60	0.10
地表水 (大沽河)	24	8.38	27	23	8.43	45	0.05
饮用水	24	7.32	220	23	7.51	192	0.19
地表下水	24	8.30	50	23	8.41	55	0.11
石油炼制行业废水	23	6.89	16	23	6.88	35	0.01
化工行业废水	24	4.91	57	23	5.08	50	0.17
炼油行业废水	24	8.04	210	23	8.22	72	0.18
油墨行业油脂废水	23	7.07	71	23	7.02	38	0.05
油墨行业颜料废水 1	24	6.87	28	22	6.94	46	0.07
油墨行业颜料废水 2	24	6.21	12	22	6.33	38	0.12
电镀行业废水 1	24	7.95	19	23	7.95	60	0
电镀行业废水 2	24	1.89	63	23	2.05	61	0.16
医疗行业废水	24	7.47	421	23	7.48	163	0.01

水质类别	实验室台式仪器			便携式仪器			偏差
	温度 (°C)	pH 值	稳定时间 (s)	温度 (°C)	pH 值	稳定时间 (s)	
钢铁行业废水 1	24	6.97	50	22	6.96	34	0.01
钢铁行业废水 2	24	6.93	48	23	6.96	78	0.03
肉联厂总出口废水	24	7.63	94	23	7.78	59	0.15
肉联厂屠宰车间废水	24	7.26	39	23	7.29	42	0.03
橡胶行业废水废水	24	5.57	74	24	5.68	127	0.11
药厂总出口废水 1	24	8.58	65	23	8.70	48	0.12
药厂总进口废水 2	24	6.78	83	23	6.86	40	0.08
药厂提取车间废水	24	5.12	18	23	5.32	40	0.20
污水处理厂进口	24	8.51	184	23	8.66	94	0.15
污水处理厂出口废水	24	8.24	476	23	8.38	143	0.14

由上表可以看出，测定不同水质类型 pH 值时的稳定时间一般都在 1 min~2 min 左右，受污染的地表水、医疗废水和污水处理厂废水成分复杂、稳定性差，稳定时间较长；低电解质样品（饮用水）由于离子浓度低，稳定时间较其它样品时间长。所用实验室内测定仪器具有自动读数功能，其“读数稳定”的具体判断是仪器内部设定，与仪器的精度级别有关。

综上，各种水样的稳定时间差异较大，无法规定，且某些仪器自带读数功能。标准编制组根据本标准测量以及仪器的精度（0.01 个 pH 单位），给出“读数稳定”的具体判断标准为：1 分钟内读数变化小于 0.05 个 pH 单位。具有自动读数功能的仪器可直接读取数据。

5.9 结果表示

原标准中在“10 试验报告”部分提到“测定结果（pH 值应取最接近于 0.1pH 单位，如有特殊要求时，可根据需要及仪器的精确度确定结果的有效数字位数）”，此表述不够清晰明了，而且没有规定超出测定范围数据的报出方式。本标准对结果表示做出如下规定：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。

5.10 干扰和消除

5.10.1 水的颜色、浊度、胶体物质、氧化剂和还原剂的影响

原标准中提到水的颜色、浊度、胶体物质、氧化剂、还原剂均不干扰测定。这是由电极法的特点决定的，所以本标准将沿用原标准的规定。

5.10.2 盐度（电解质）的影响

pH 测定原理的前提是在总离子强度小于 0.1 mol/kg 的稀薄水溶液有限范围，电解质含量高会对氢离子的活度产生影响。通常水质的盐度是电解质含量最主要来源，实际工作中确定水质电解质大小很难，但是可以通过测定水质的盐度指示电解质的大小。因此，通过以下

实验来研究盐度对 pH 测定结果产生的影响。

在酸性、中性、碱性三种溶液中加入不同质量的氯化钠，配成浓度梯度系列，分别采用复合电极和耐高盐电极测定溶液的 pH 值，测定结果见表 26 和图 8、图 9。

表 26 盐度对测定结果的影响

盐度 (质量分数)	酸性溶液		中性溶液		碱性溶液	
	复合电极	耐高盐电极	复合电极	耐高盐电极	复合电极	耐高盐电极
0	2.20	2.20	7.30	7.30	9.94	9.94
0.2%	2.17	2.20	7.29	7.29	9.94	9.91
0.5%	2.17	2.21	7.28	7.30	9.90	9.93
1%	1.95	2.20	6.65	7.26	9.75	9.87
5%	1.76	2.16	6.33	6.77	9.51	9.72
10%	1.59	1.93	6.25	6.47	9.35	9.57
20%	1.26	1.75	5.10	5.95	9.13	9.48
50% (饱和盐溶液)	0.70	1.05	5.05	5.08	9.11	9.40

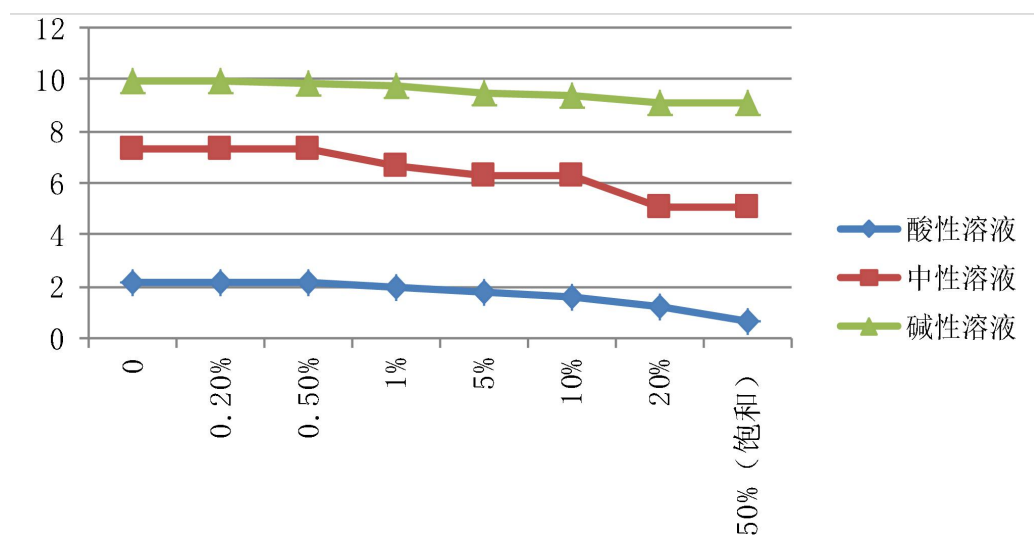


图 8 普通复合电极测定结果

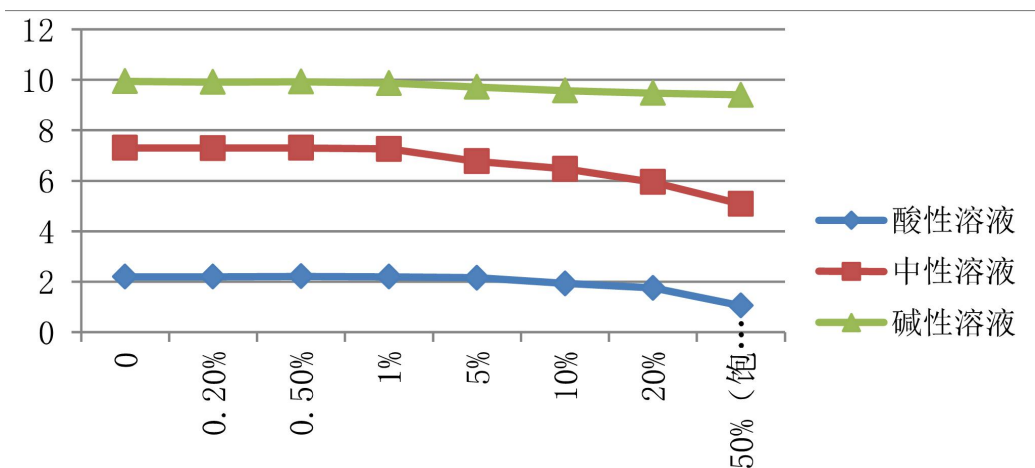


图9 耐高盐电极测定结果

由表 26、图 8 和图 9 可以看出，盐度（电解质含量）对 pH 的测定存在很大干扰，酸性溶液、中性溶液和碱性溶液的 pH 值均随盐度的增加而呈下降趋势，其中碱性溶液 pH 值的下降趋势缓于酸性和中性溶液，根据 4.6.2 电极的种类（5）中耐高盐电极可用于测定高电解质水样，他的抗干扰能力较普通复合电极强。由于 pH 值与水中氢离子的活度直接相关，盐度（电解质）的大小会改变这一参数。因此建议盐度超过 0.5% 的样品采用耐高盐电极进行测定，以保证数据的准确性。

因此本标准在干扰和消除部分，增加了“盐度超过 5% 时，采用耐高盐 pH 电极测量”的内容。

5.10.3 酸误差和钠差的影响

标准编制组选择玻璃电极和甘汞电极（分体式）、复合电极和专用电极（耐酸碱电极）对 pH 小于 1 和大于 10 的样品进行测定，测定结果见下表。

表 27 不同电极对强酸强碱样品 pH 值的测定结果比较

测定次数	实际样品					
	玻璃电极和甘汞电极（分体式）		复合电极		耐酸碱电极	
	强酸	强碱	强酸	强碱	强酸	强碱
1	0.86	11.11	0.73	11.46	0.25	11.86
2	0.74	11.23	0.90	11.30	0.28	11.85
3	0.78	11.35	0.82	11.25	0.26	11.85
4	0.41	11.08	0.67	11.41	0.26	11.87
5	0.83	11.57	0.60	11.40	0.27	11.87
6	0.30	11.74	0.52	11.03	0.29	11.84
极差	0.56	0.66	0.38	0.43	0.04	0.03

由上表可知，在测定 pH 小于 1 和大于 10 的样品时。分体式电极和复合电极的数据波动非常明显，极差大，精密度差，当采用耐酸碱专用电极时，数据稳定，极差小。

原标准在适用范围部分提到了“在 pH 小于 1 的强酸性溶液中，会有所谓酸误差，可按酸度测定；在 pH 大于 10 的碱性溶液中，因有大量钠离子存在，产生误差，使读数偏低，通常称为钠差。消除钠差的方法，除了使用特制的低钠差电极外，还可以选用与被测溶液的 pH 值相近似的标准缓冲溶液对仪器进行校正”。

本标准通过实验证实了上述说法，因此在干扰和消除部分沿用了原标准的内容。同时根据 4.6.2 电极的种类（5）中耐酸碱电极的功能，因此增加了可采用耐酸碱电极消除干扰。具体表述如下：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。

5.10.4 低电解质样品

标准编制组选择玻璃电极和甘汞电极（分体式）、复合电极和专用电极（低电解质电极）对低电解质样品进行测定，测定结果见下表。

表 28 不同电极对低电解质样品 pH 值的测定结果比较

测定次数	低电解质样品		
	玻璃电极和甘汞电极（分体式）	复合电极	低电解质电极
1	5.14（3 min 29 s）	5.22（2 min 28 s）	5.43（36 s）
2	5.45（2 min 49 s）	5.10（2 min 22 s）	5.42（39 s）
3	5.27（3 min 30 s）	5.36（2 min 12 s）	5.43（38 s）
4	5.33（3 min 53 s）	5.44（2 min 25 s）	5.43（40 s）
5	5.65（3 min 28 s）	5.15（2 min 21 s）	5.41（35 s）
6	5.82（3 min 38 s）	5.68（2 min 10 s）	5.43（36 s）
极差	0.68（3 min 40 s）	0.58（2 min 09 s）	0.02（38 s）

从上表可以看出，分体式电极和复合电极在测定低电解质样品时数值波动大，稳定速度慢，极差大于 0.6 个 pH 单位，精密度不佳；当使用低电解质电极（三芯电极膜避免了顶端极化的情况，同时确保较低膜电位）测定时，pH 值读数稳定快，数值波动小，极差仅为 0.02 个 pH 单位，精密度良好。因此，本标准在干扰和消除部分增加了针对测定低电解质样品的内容：测定电解质低的样品时，采用低电解质 pH 电极测量。

5.10.5 含高浓度氟的酸性样品的影响

高浓度含氟酸性废水对玻璃电极有一定的腐蚀，原标准没有考虑到这方面的干扰，本标准规定“测定含高浓度氟的酸性样品时，采用耐氢氟酸 pH 电极测量”。

5.10.6 温度的影响

原标准在适用范围部分提到了“温度影响电极的电位和水的电离平衡。须注意调节仪器

的补偿装置与溶液的温度一致,并使被测样品与校正仪器用的标准缓冲溶液温度误差在 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 之内”,本标准将沿用原标准的规定,但涉及温度补偿的描述文本中已有具体描述,因此在干扰和消除部分表述如下: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。

5.11 实验室内方法特性指标

5.11.1 方法准确度实验

原标准未对测定结果的准确度做出规定。

标准编制组对国家有证标准样品进行6次平行测定,检验方法的准确度,具体实验结果见表29。

表 29 方法准确度实验结果

标准样品编号	保证值及不确定度范围	1		2		3		4		5		6	
		测定值	绝对误差	测定值	绝对误差	测定值	绝对误差	测定值	绝对误差	测定值	绝对误差	测定值	绝对误差
202165	4.13 \pm 0.05	4.10	-0.03	4.12	-0.01	4.12	-0.01	4.11	-0.02	4.12	-0.01	4.11	-0.02
202169	4.12 \pm 0.07	4.13	0.01	4.14	0.02	4.14	0.02	4.15	0.03	4.13	0.02	4.14	0.02
202168	7.36 \pm 0.05	7.35	-0.01	7.37	0.01	7.37	0.01	7.36	0	7.36	0	7.36	0
202171	7.15 \pm 0.05	7.14	-0.01	7.13	-0.02	7.15	0	7.14	-0.01	7.14	-0.01	7.14	-0.01
202170	9.04 \pm 0.10	9.02	-0.02	9.03	-0.01	9.02	-0.02	9.02	-0.02	9.02	-0.02	9.01	-0.03
202157	9.03 \pm 0.05	9.06	0.03	9.05	0.02	9.05	0.02	9.06	0.03	9.07	0.04	9.05	0.02

由上表可以看出,三种国家有证标准样品(酸性、中性、碱性)的测定结果均在给定的保证值及不确定度范围内,绝对误差的在 ± 0.05 之间,方法准确度良好。

5.11.2 方法精密度实验

原标准对测定结果的精密度做出了如下规定,见表30。

表 30 pH 测定精密度要求

pH 范围	允许差, pH 单位	
	重复性	再现性
6	± 0.1	± 0.3
6~9	± 0.1	± 0.2
9	± 0.2	± 0.5

本标准编制组选取 6 种代表性实际样品（饮用水、地表水、地下水、实验用水、生活污水、工业废水），分别平行测定 6 次，计算极差，检验方法的精密度，实验结果见表 31。

表 31 方法精密度实验结果

水质类型	1	2	3	4	5	6	平均值	极差
饮用水	7.19	7.20	7.20	7.18	7.20	7.18	7.18	0.02
地表水	8.32	8.32	8.31	8.32	8.30	8.32	8.32	0.02
地下水	8.53	8.52	8.51	8.51	8.51	8.51	8.51	0.02
实验用水	5.58	5.60	5.60	5.59	5.59	5.59	5.59	0.02
生活污水	8.67	8.65	8.67	8.67	8.66	8.65	8.66	0.02
电镀废水	2.23	2.26	2.24	2.22	2.25	2.27	2.24	0.03
化工废水	9.84	9.88	9.87	9.85	9.83	9.84	9.85	0.05

由上表可以看出，测定饮用水、地下水、地表水、实验用水和生活污水（即 pH 值在 6~9 之间）时，精密度较好，极差小于 0.02；测定电镀废水（pH 值小于 6）和化工废水（pH 值大于 9）时，精密度略差，极差小于 0.05。根据六家实验室的验证结果，实验室内方法精密度极差：当 pH 值在 6~9 之间时，极差小于 0.1 个 pH 单位；当 pH 值小于 6 或 pH 值大于 9 时，极差小于 0.2 个 pH 单位。

5.12 质量保证与质量控制

原标准未提及质量保证和质量控制内容。本标准的规定如下：

- （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。
- （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。
- （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），允许差见下表。

表 32 pH 测定精密度要求

pH 范围	允许差，pH 单位
	重复性
小于等于 6 或大于等于 9	±0.2
6~9	±0.1

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 验证单位及验证人员情况

依照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的要求，组织六家有资质的实验室进行验证，其中实验室 1 为中国环境监测总站、实验室 2 为国家环境分析测试中心、实验室 3 为北京市环境保护监测中心、实验室 4 为大连市生态环境事务服务中心、实验室 5 为湖南省环境监测中心站、实验室 6 为四川省环境监测总站。

表 33 参加验证的人员情况登记表

验证单位	验证人员	性别	年龄	验证人员职称	所学专业	参加分析 工作年限
中国环境监测总站	薛荔栋	男	34	工程师	环境科学	9 年
	许人骥	男	40	高级工程师	环境工程	9 年
国家环境分析测试中心	朱超飞	男	31	工程师	环境科学	3 年
	郭婧	女	35	工程师	环境工程	9 年
北京市环境保护监测中心	张嘉骅	男	28	助理工程师	环境工程	6 年
	刘思铭	男	25	助理工程师	化学工程与工艺	3 年
大连市生态环境事务服务中心	鲁意扬	男	51	工程师	有机化学	28 年
	张倩	女	36	工程师	微生物	9 年
湖南省环境监测中心站	刘艳菊	女	46	工程师	化学工程	8 年
	朱日龙	男	40	教授级高工	应用化学	9 年
四川省环境监测总站	胡永波	男	39	助理工程师	工业分析	18 年
	庞妍娇	女	26	助理工程师	分析化学	1 年

6.1.2 方法验证具体方案

(1) 选取饮用水、地表水、地下水、污水作为实验室内及实验室间方法验证工作的实际样品。

(2) 六家实验室采取同时监测的方式进行验证，其中地表水和污水使用便携式酸度计于现场进行测定；饮用水和地下水在实验室内采用台式酸度计同时进行测定。

(3) 六家实验室使用的仪器设备品牌、电极的种类和标准缓冲溶液的品牌各不相同，尽量覆盖国产和进口的常见品牌。

(4) 精密度的验证：各验证实验室对 4 种代表性水体实际样品分别平行测定 6 次，计算极差。

(5) 准确度的验证：各验证实验室分别对 pH 值小于 7、pH 值约等于 7、pH 值大于 7 的有证标准样品进行测定，测定结果应在保证值范围内并计算绝对误差。

6.2 方法验证过程

通过筛选确定方法验证单位，按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位确定验证时间。在方法验证前，参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂、材料、仪器、设备和分析步骤应符合方法相关要求。

(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 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。

(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 种统一的有证标准样品进行测定，测定结果均在给定的保证值范围内，误差范围为： $-0.04 \sim 0.02$ 、 $-0.05 \sim 0.04$ 和 $-0.05 \sim 0$ ，误差最终值为： -0.02 ± 0.06 、 -0.03 ± 0.08 和 -0.04 ± 0.04 。

方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求。详细结果见附表一《方法验证报告》。

7 与开题报告的差异说明

2018 年 3 月，由环境监测司组织专家召开了开题论证会，论证委员会建议将标准名称改为“水质 pH 值的测定 电极法”；简化 pH 值的定义；完善校准和温度补偿的要求和方法；细化现场监测的操作步骤；精密度和准确度采用误差和极差进行评价。为了方法的统一性和普遍适用性，标准编制组对上述意见和建议进行了实验补充和内容修改。

8 本标准与原标准的差异说明

本标准与原标准的具体差异说明见表 34。

表 34 本标准与原标准的具体差异

内容	原标准	本标准	变化	说明
适用范围	饮用水、地面水及工业废水	饮用水、地表水、地下水和污水	删掉了地面水，增加了地表水、地下水和污水	见编制说明 4.2
规范性引用文件	①GB 3100~3102-82《量和单位》 美国《水和废水标准检验法》15 版（中文译本） ②《IUPAC Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units》	① HJ 493 水质 样品的保存和管理技术规定 ② HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范 ③ HJ/T 164 地下水环境监测技术规范	均引用了现行有效的国标或行标规范或方法	见编制说明 4.7 和 4.8.3

内容	原标准	本标准	变化	说明
术语和定义	详细描述了 pH 的操作定义和实用定义。	pH 值 pH value 指水中氢离子活度的负对数。	删除了大段的理论描述,简洁明了。	见编制说明 4.3
方法原理	pH 值由测量电池的电动势而得。该电池通常由饱和甘汞电极为参比电极,玻璃电极为指示电极所组成。在 25℃, 溶液中每变化 1 个 pH 单位, 电位差改变为 59.16 mV, 据此在仪器上直接以 pH 的读数表示。温度差异在仪器上有补偿装置。	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。	删除了电极的种类	见编制说明 4.4
干扰和消除	①水的颜色、浊度、胶体物质、氧化剂、还原剂及较高含盐量均不干扰测定。 ②在 pH 小于 1 的强酸性溶液中, 会有所谓酸误差, 可按酸度测定; 在 pH 大于 10 的碱性溶液中, 因有大量钠离子存在, 产生误差, 使读数偏低, 通常称为钠差。消除钠差的方法, 除了使用特制的低钠差电极外, 还可以选用与被测溶液的 pH 值相近似的标准缓冲溶液对仪器进行校正。 ③温度影响电极的电位和水的电离平衡。须注意调节仪器的补偿装置与溶液的温度一致, 并使被测样品与校正仪器用的标准缓冲溶液温度误差在±1℃之内	①水的颜色、浊度、胶体物质、氧化剂及还原剂均不干扰测定。 ②盐度超过 5‰ 时, 采用耐高盐 pH 电极测量。 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。 ④测定电解质低的样品时, 采用低电解质 pH 电极测量。 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。 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。	①增加了盐度对测定结果的干扰与消除内容。 ②增加了测定低电解质和含高浓度氟的酸性样品时消除干扰的内容。	见编制说明 4.10
实验用水的要求	煮沸并冷却、电导率小于 2×10^{-6} S/cm 的蒸馏水, 其 pH 以 6.7~7.3 之间为宜。	新制备的去除二氧化碳的蒸馏水	删除了对 pH 和电导率要求	见编制说明 4.8.3 (2)
试剂和材料	分析纯、优级纯、市售合格产品	分析纯、市售合格产品、广泛 pH 值试纸	增加了广泛 pH 值试纸	见编制说明 4.5
仪器和设备	①酸度计或离子浓度计。常规检验使用的仪器, 至少应当精确到 0.1pH 单位, pH 范围从 0 至 14。如有特殊需要, 应使用精度更高的仪器。 ②玻璃电极与甘汞电极。	①采样瓶: 聚乙烯瓶。 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。 ③电极: 分体式 pH 电极或复合 pH 电极。 ④磁力搅拌器: 带聚乙烯包裹的搅拌子。 ⑤温度计: 0℃~100℃。 ⑥烧杯: 聚乙烯或硬质玻璃材质, 100	增加了采样瓶、温度计、烧杯等内容, 更加规范、完整。	见编制说明 4.6.3

内容		原标准	本标准	变化	说明
			ml。 ⑦一般实验室常用仪器和设备。		
样品	样品的采集	无	按照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定采集样品。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)	增加了对样品采集的要求	见编制说明 4.7.1
	样品的保存	最好现场测定。否则, 应在采样后把样品保持在 0~4℃, 并在采样后 6h 之内进行测定。	尽量现场测定。否则, 按照 HJ 493 的相关规定保存样品。	提出按照相关规范进行样品的保存。	见编制说明 4.7.2
分析步骤	测定前准备	无	按照电极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。	增加了现场测定前准备的内容	见编制说明 4.8.1
	校准溶液	9 种	6 种	优化了校准溶液的种类, 与现行国标相统一。	见编制说明 4.8.3
	温度补偿	先将水样与标准溶液调到同一温度, 记录测定温度, 并将仪器温度补偿旋钮调至该温度上。	手动温度补偿的仪器, 标准缓冲溶液与样品保持同一温度, 用温度计测量并记录温度。校准时, 将酸度计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, 按照仪器说明书进行操作。	增加了具有自动温度补偿功能仪器的操作说明(附录 B)。同时规定现场测定时必须使用带有自动温度补偿功能的仪器。	见编制说明 4.8.4
	校准方法	用标准溶液校正仪器, 该标准溶液与水样 pH 相差不超过 2 个 pH 单位。从标准溶液中取出电极, 彻底冲洗并用滤纸吸干。再将电极浸入第二个标准溶液中, 其 pH 大约与第一个标准溶液相差 3 个 pH 单位, 如果仪器响应的示值与第二个标准溶液的 pH (S) 值之差大于 0.1pH 单位, 就要检查仪器、电极或标准溶液是否存在问题。当三者均正常时, 方可用于测定样品。	1 校准溶液种类的选择: 使用广泛 pH 值试纸粗测样品的 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。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。 2 校准过程: 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) 用实验用水冲洗电极并用滤纸边	描述更加清晰规范	见编制说明 4.8.2

内容		原标准	本标准	变化	说明
			<p>缘吸去电极表面水分,将电极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)。</p> <p>c) 用实验用水冲洗电极并用滤纸边缘吸去电极表面水分,将电极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,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。</p>		
	样品测定	测定样品时,先用蒸馏水认真冲洗电极,再用水样冲洗,然后将电极浸入样品中,小心摇动或进行搅拌使其均匀,静置,待读数稳定时记下 pH 值。	<p>将水样倒入烧杯中,依次用实验用水和水样冲洗电极,再将电极浸入水样中,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。</p> <p>注:实验室测定也可使用磁力搅拌器搅拌,转速以不产生漩涡为准。</p>	增加了取样环节,给出了读数稳定的判断标准,提出可使用磁力搅拌器搅拌样品。	见编制说明 4.8.5
	结果表示	测定结果(pH 值应取最接近于 0.1pH 单位,如有特殊要求时,可根据需要及仪器的精确度确定结果的有效数字位数)	结果保留 1 位小数,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。	增加了测量结果超出测量范围时的结果表示方法。	见编制说明 4.9
	精密度	无	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 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。	明确了用极差评价精密度,给出了实验室内和实验室间的极差。	见编制说明 4.11.2

内容	原标准	本标准	变化	说明														
准确度	无	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 种统一的有证标准样品进行测定，测定结果均在给定的保证值范围内，误差范围为：-0.04~0.02、-0.05~0.04 和 -0.05~0，误差最终值为：-0.02±0.06、-0.03±0.08 和 -0.04±0.04。	增加了准确度内容	见编制说明 4.11.1														
质量保证和质量控制	无 <table border="1" data-bbox="359 878 713 1068"> <thead> <tr> <th rowspan="2">pH 范围</th> <th colspan="2">允许差, pH 单位</th> </tr> <tr> <th>重复性</th> <th>再现性</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>6</td> <td>±0.1</td> <td>±0.3</td> </tr> <tr> <td>6~9</td> <td>±0.1</td> <td>±0.2</td> </tr> <tr> <td>9</td> <td>±0.2</td> <td>±0.5</td> </tr> </tbody> </table>	pH 范围	允许差, pH 单位		重复性	再现性	6	±0.1	±0.3	6~9	±0.1	±0.2	9	±0.2	±0.5	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。 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。 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。	增加了质量保证和质量控制内容。	见编制说明 4.12
pH 范围	允许差, pH 单位																	
	重复性	再现性																
6	±0.1	±0.3																
6~9	±0.1	±0.2																
9	±0.2	±0.5																
注意事项	①玻璃电极在使用前先放入蒸馏水中浸泡 24h 以上。 ②测定 pH 时，玻璃电极的球泡应全部浸入溶液中，并使其稍高于甘汞电极的陶瓷芯端，以免搅拌时碰坏。 ③必须注意玻璃电极的内电极与球泡之间、甘汞电极的内电极和陶瓷锌之间不得有气泡，以防断路。 ④甘汞电极中的饱和氯化钾溶液的液面必须高出汞体，在室温下应有少许氯化钾晶体存在，以保证氯化钾溶液的饱和，但须注意氯化钾晶体不可过多，以防止堵塞与被测溶液的通路。	①使用电极前，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。 ②为减少空气和水样中二氧化碳的溶入或挥发，测定前，不应提前打开采样瓶。 ③测定 pH 值大于 10 的强碱性水样时，应使用聚乙烯烧杯。 ④使用过的标准缓冲溶液不允许再倒回原瓶中。	将涉及电极维护和使用的内容简化，增加现场采样、样品测定等环节。	——														

9 参考文献

- [1] 杨月明.我国电镀废水处理现状及展望[J].广州化工, 2011, 39(15): 60-62
- [2] 卢学强.造纸废水处理技术研究进展概述[J].四川环境, 1998, 17(2): 25-28
- [3] 殷丽萍等.土壤酸碱度对重金属在土壤中行为的影响 [J].辽宁化工, 2014, 43(7):865-867
- [4] 陈燕飞.pH 对微生物的影响[J].太原师范学院学报(自然科学版) 2009, 8(3): 121-124
- [5] 孙秉军.谈谈 pH 测量技术[J].仪器仪表与分析监测, 1993, (4):65-66
- [6] 薛丽娜等.光纤 pH 传感器用荧光探针分子研究近况 [J].分析仪器, 2010, (5):11-17
- [7] 董胜敏.pH 玻璃电极的现状与发展 [J].玻璃与搪瓷, 2004, 32(2):53-57
- [8] 丰达明.pH 测量中电位“漂移”的原因 [J].化学传感器, 1999, 19(1):75-76
- [9] 张金叶.高纯水的 pH 值测定方法探讨 [J].河南化工, 1996, (4):27-28
- [10] 张勤、童诚、赵炳先.影响酸度计示值准确性及稳定性的因素分析 [J].化学分析计量, 2015, 24 (4):92-93
- [11] 韩喜平.测定纯水 pH 值方法的改进[J].浙江预防医学, 2006, 18(3):80
- [12] 方燕、黄恒英, 廖慧芬.便携式水质 pH 值检测仪的设计与实现[J].电子技术, 2016, 10(3):99-101
- [13] 李红莉、孙蕾.pH 值测试中玻璃电极法的适用范围及其监测数据的处理[J].甘肃环境研究与监测, 2002, 15(3):173-174
- [14] Ju-Young Pyo, Won-Ju Cho.In-plane-gate a-IGZO thin-film transistor for high-sensitivity pH sensor applications[J].Sensors and Actuators B-Chemical, 2018, (276):101-106
- [15] Jung-Lung Chiang, Shiun-Sheng Jan, Jung-Chuan Chou, Ying-Chung Chen. Study on the temperature effect, hysteresis and drift of pH-ISFET devices based on amorphous tungsten oxide[J]. Sensors and Actuators B, 2001, (76):624-628
- [16] 杜宝中、田家乐. 玻璃电极吸附对 pH 值测定影响的研究[J].西北轻工业学院学报, 1993, 11 (04):59-64
- [17] 李赋海、白瑞林. pH 测量与控制技术新进展 [J].天津轻工业学院学报, 1994, (2):75-80
- [18] 李松茂. pH 测量中的影响因素及克服办法 [J].中国质量, 1995, (5):28-29
- [19] 孔小平、孟洁、许建军等. pH 电极的测量原理及正确使用 [J].计量技术, 2009, (10):52-54
- [20] 徐冬梅、刘静、蒋晓敏. 玻璃电极法测定溶液 pH 值的常见问题及对策 [J].新疆石油科技, 2010, (1):57-58
- [21] 张春霞. pH 计的温度补偿[J].医疗卫生装备, 2000, (3):40
- [22] 薛云兵. 使用维护实验室 pH 计的注意事项 [J].计量技术, 2001, (5):62
- [23] 谭金峰、高亮. 环境标准中 pH 值的合理性探讨 [J].化学分析计量, 2016, 25(6):109-113

附

方法验证报告

方法名称：水质 pH 值的测定 电极法

项目主编单位：天津市生态环境监测中心

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

项目负责人及职称：王琳 高级工程师

通讯地址：天津市南开区复康路 19 号电话：022-87671670

报告编写人及职称：郭晶晶 工程师

报告日期：2018 年 09 月 14 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

依照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的要求，组织六家有资质的实验室进行验证，其中实验室 1 为中国环境监测总站、实验室 2 为国家环境分析测试中心、实验室 3 为北京市环境保护监测中心、实验室 4 为大连市生态环境事务服务中心、实验室 5 为湖南省环境监测中心站、实验室 6 为四川省环境监测总站。

表 1-1 参加验证的人员情况登记表

验证单位	验证人员	性别	年龄	验证人员职称	所学专业	参加分析工作年限
中国环境监测总站	薛荔栋	男	34	工程师	环境科学	9 年
	许人骥	男	40	高级工程师	环境工程	9 年
国家环境分析测试中心	朱超飞	男	31	工程师	环境科学	3 年
	郭婧	女	35	工程师	环境工程	9 年
北京市环境保护监测中心	张嘉骅	男	28	助理工程师	环境工程	6 年
	刘思铭	男	25	助理工程师	化学工程与工艺	3 年
大连市生态环境事务服务中心	鲁意扬	男	51	工程师	有机化学	28 年
	张倩	女	36	工程师	微生物	9 年
湖南省环境监测中心站	刘艳菊	女	46	工程师	化学工程	8 年
	朱日龙	男	40	教授级高工	应用化学	9 年
四川省环境监测总站	胡永波	男	39	助理工程师	工业分析	18 年
	庞妍娇	女	26	助理工程师	分析化学	1 年

表 1-2 使用仪器情况登记表

验证单位	仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况	备注
中国环境监测总站	离子计	S220	B207696982	良好	
	便携 pH 计	U-54	X302KXBH	良好	
国家环境分析测试中心	离子计	FE28PH	B804336759	良好	
	便携 pH 计	ST300	B512744638	良好	
北京市环境保护监测中心	离子计	Seven Excellence	B829151127	良好	
	便携 pH 计	Multi 3430	11471334	良好	

大连市生态环境事务服务中心	酸度计	MP522	222020014401002	良好	
	便携pH计	Multi 3420	16240041	良好	
湖南省环境监测总站	台式pH计	ORION 3 STAR	B12846	良好	
	便携pH计	sensION pH1	S/N 51284	良好	
四川省环境监测总站	台式pH计	ORION 4 STAR	B12846	良好	
	便携pH计	pH 330i	08041448	良好	

表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

验证单位	名称	来源	纯度, 规格	备注
中国环境监测总站	pH=4.01 (25℃) 标准缓冲溶液	光复精细化工研究所	500 ml	
	pH=6.86 (25℃) 标准缓冲溶液	光复精细化工研究所	500 ml	
	pH=9.18 (25℃) 标准缓冲溶液	光复精细化工研究所	500 ml	
国家环境分析测试中心	pH=4.01 (25℃) 标准缓冲溶液	傲然精细化工研究所	500 ml	
	pH=6.86 (25℃) 标准缓冲溶液	傲然精细化工研究所	500 ml	
	pH=9.18 (25℃) 标准缓冲溶液	傲然精细化工研究所	500 ml	
北京市环境保护监测中心	pH=4.01 (25℃) 标准缓冲溶液	光复精细化工研究所	500 ml	
	pH=6.86 (25℃) 标准缓冲溶液	光复精细化工研究所	500 ml	
	pH=9.18 (25℃) 标准缓冲溶液	光复精细化工研究所	500 ml	
大连市生态环境事务服务中心	pH=4.01 (25℃) 标准缓冲溶液	津科精细化学研究所	500 ml	
	pH=6.86 (25℃) 标准缓冲溶液	津科精细化学研究所	500 ml	
	pH=9.18 (25℃) 标准缓冲溶液	津科精细化学研究所	500 ml	
湖南省环境监测总站	pH=4.01 (25℃) 标准缓冲溶液	Thermo	——	
	pH=6.86 (25℃) 标准缓冲溶液	Thermo	——	
	pH=9.18 (25℃) 标准缓冲溶液	Thermo	——	
四川省环境监测总站	pH=4.01 (25℃) 标准缓冲溶液	Thermo	——	
	pH=6.86 (25℃) 标准缓冲溶液	Thermo	——	

验证单位	名称	来源	纯度, 规格	备注
	pH=9.18 (25℃) 标准缓冲溶液	Thermo	——	

1.2 方法精密度测试数据

各验证单位对 4 种水质样品, 包括饮用水、地表水、地下水和污水统一样品, 分别平行测定 6 次, 计算极差。其中饮用水、地下水和生活污水采用实验室测定, 地下水、工业污水 1、2 采用现场测定。

表 1-4 精密度测试数据

验证单位: 中国环境监测总站

测试日期: 2018.08.28

平行样品编号		饮用水 (实验室)	地表水 (现场)	地下水 (实验室)	生活污水 (实验室)	工业污水 1 (现场)	工业污水 2 (现场)
测定 结果 (无量纲)	1	8.19	7.49	8.24	8.59	2.04	10.15
	2	8.25	7.52	8.28	8.62	2.06	10.16
	3	8.27	7.58	8.30	8.62	2.07	10.14
	4	8.28	7.57	8.32	8.63	2.07	10.17
	5	8.28	7.58	8.32	8.63	2.08	10.14
	6	8.28	7.59	8.32	8.63	2.06	10.15
平均值 \bar{x}_1 (无量纲)		8.26	7.55	8.30	8.62	2.06	10.15
极差 R_1 (无量纲)		0.09	0.10	0.08	0.04	0.04	0.03

表 1-5 精密度测试数据

验证单位: 国家环境分析测试中心

测试日期: 2018.08.28

平行样品编号		饮用水 (实验室)	地表水 (现场)	地下水 (实验室)	生活污水 (实验室)	工业污水 1 (现场)	工业污水 2 (现场)
测定 结果 (无量纲)	1	8.19	7.51	8.20	8.61	2.04	10.14
	2	8.20	7.52	8.20	8.61	2.05	10.12
	3	8.21	7.53	8.21	8.62	2.06	10.13
	4	8.22	7.52	8.21	8.62	2.07	10.14
	5	8.23	7.54	8.23	8.62	2.07	10.15
	6	8.23	7.54	8.22	8.62	2.08	10.17
平均值 \bar{x}_2 (无量纲)		8.21	7.53	8.21	8.62	2.06	10.14
极差 R_2 (无量纲)		0.04	0.03	0.03	0.01	0.04	0.05

表 1-6 精密度测试数据

验证单位：北京市环境保护监测中心

测试日期：2018.08.28

平行样品编号		饮用水 (实验室)	地表水 (现场)	地下水 (实验室)	生活污水 (实验室)	工业污水 1 (现场)	工业污水 2 (现场)
测定 结果 (无量纲)	1	8.24	7.58	8.29	8.66	2.07	10.15
	2	8.26	7.56	8.33	8.64	2.06	10.15
	3	8.25	7.59	8.33	8.64	2.06	10.16
	4	8.25	7.58	8.33	8.64	2.05	10.16
	5	8.23	7.57	8.32	8.65	2.05	10.16
	6	8.24	7.57	8.33	8.65	2.05	10.17
平均值 \bar{x}_3 (无量纲)		8.24	7.57	8.32	8.65	2.06	10.16
极差 R_3 (无量纲)		0.03	0.03	0.04	0.02	0.02	0.02

表 1-7 精密度测试数据

验证单位：大连市生态环境事务服务中心

测试日期：2018.08.28

平行样品编号		饮用水 (实验室)	地表水 (现场)	地下水 (实验室)	生活污水 (实验室)	工业污水 1 (现场)	工业污水 2 (现场)
测定 结果 (无量纲)	1	8.18	7.52	8.27	8.66	2.07	10.13
	2	8.16	7.54	8.24	8.67	2.08	10.11
	3	8.20	7.55	8.28	8.58	2.06	10.15
	4	8.17	7.53	8.32	8.62	2.07	10.17
	5	8.23	7.55	8.30	8.62	2.08	10.14
	6	8.25	7.54	8.26	8.64	2.07	10.11
平均值 \bar{x}_4 (无量纲)		8.20	7.54	8.28	8.63	2.07	10.13
极差 R_4 (无量纲)		0.09	0.03	0.08	0.09	0.02	0.06

表 1-8 精密度测试数据

验证单位：湖南省环境监测总站

测试日期：2018.08.28

平行样品编号		饮用水 (实验室)	地表水 (现场)	地下水 (实验室)	生活污水 (实验室)	工业污水 1 (现场)	工业污水 2 (现场)
测定 结果 (无量纲)	1	8.20	7.51	8.37	8.65	2.06	10.19
	2	8.27	7.50	8.35	8.66	2.05	10.14
	3	8.26	7.51	8.34	8.59	2.05	10.17

平行样品编号		饮用水 (实验室)	地表水 (现场)	地下水 (实验室)	生活污水 (实验室)	工业污水 1 (现场)	工业污水 2 (现场)
	4	8.24	7.51	8.34	8.63	2.07	10.17
	5	8.23	7.52	8.34	8.65	2.06	10.15
	6	8.22	7.52	8.34	8.65	2.05	10.18
平均值 \bar{x}_5 (无量纲)		8.24	7.51	8.35	8.64	2.06	10.17
极差 R_5 (无量纲)		0.07	0.02	0.03	0.07	0.02	0.05

表 1-9 精密度测试数据

验证单位：四川省环境监测总站

测试日期：2018.08.28

平行样品编号		饮用水 (实验室)	地表水 (现场)	地下水 (实验室)	生活污水 (实验室)	工业污水 1 (现场)	工业污水 2 (现场)
测定 结果 (无量纲)	1	8.27	7.55	8.26	8.62	2.06	10.14
	2	8.28	7.55	8.30	8.67	2.08	10.13
	3	8.28	7.55	8.31	8.68	2.06	10.17
	4	8.28	7.55	8.31	8.68	2.06	10.18
	5	8.28	7.56	8.32	8.68	2.05	10.16
	6	8.28	7.55	8.32	8.68	2.07	10.16
平均值 \bar{x}_6 (无量纲)		8.28	7.55	8.30	8.67	2.06	10.16
极差 R_6 (无量纲)		0.01	0.01	0.06	0.06	0.03	0.05

1.3 方法准确度测试数据

各验证单位分别对 pH 值小于 7、pH 值约等于 7、pH 值大于 7 的有证标准样品进行测定，测定结果应在保证值范围内并计算绝对误差。

表 1-10 准确度测试数据

验证单位：中国环境监测总站

测试日期：2018.08.28

平行样品编号		有证标准样品		
		1 (酸性)	2 (中性)	3 (碱性)
测定 结果 (无量纲)	1	4.16	7.39	9.03
	2	4.16	7.37	9.05
	3	4.15	7.36	9.06
	4	4.15	7.36	9.06
	5	4.15	7.36	9.06
	6	4.14	7.36	9.06
平均值 \bar{x}_1 (无量纲)		4.15	7.37	9.05
标准样品保证值 (无量纲)		4.13±0.04	7.33±0.06	9.09±0.07
误差 E_1 (无量纲)		0.02	0.04	-0.04

表 1-11 准确度测试数据

验证单位：国家环境分析测试中心

测试日期：2018.08.28

平行样品编号		有证标准样品		
		1 (酸性)	2 (中性)	3 (碱性)
测定 结果 (无量纲)	1	4.17	7.33	9.03
	2	4.13	7.32	9.04
	3	4.12	7.32	9.04
	4	4.11	7.32	9.04
	5	4.13	7.32	9.05
	6	4.11	7.32	9.05
平均值 \bar{x}_2 (无量纲)		4.13	7.32	9.04
标准样品保证值 (无量纲)		4.13±0.04	7.33±0.06	9.09±0.07
误差 E_2 (无量纲)		0	-0.01	-0.05

表 1-12 准确度测试数据

验证单位：北京市环境保护监测中心

测试日期：2018.08.28

平行样品编号		有证标准样品		
		1 (酸性)	2 (中性)	3 (碱性)
测定 结果 (无量纲)	1	4.10	7.30	9.05
	2	4.12	7.29	9.06
	3	4.12	7.29	9.06
	4	4.12	7.29	9.06
	5	4.12	7.29	9.06
	6	4.12	7.29	9.06
平均值 \bar{x}_3 (无量纲)		4.12	7.29	9.06
标准样品保证值 (无量纲)		4.13±0.04	7.33±0.06	9.09±0.07
误差 E_3 (无量纲)		-0.01	-0.04	-0.03

表 1-13 准确度测试数据

验证单位：大连市生态环境事务服务中心

测试日期：2018.08.28

平行样品编号		有证标准样品		
		1 (酸性)	2 (中性)	3 (碱性)
测定 结果 (无量纲)	1	4.09	7.27	9.06
	2	4.09	7.27	9.06
	3	4.10	7.29	9.04
	4	4.10	7.29	9.06
	5	4.09	7.29	9.06
	6	4.10	7.29	9.06
平均值 \bar{x}_4 (无量纲)		4.09	7.28	9.06
标准样品保证值 (无量纲)		4.13±0.04	7.33±0.06	9.09±0.07
误差 E_4 (无量纲)		-0.04	-0.05	-0.03

表 1-14 准确度测试数据

验证单位：湖南省环境监测总站

测试日期：2018.08.28

平行样品编号		有证标准样品		
		1 (酸性)	2 (中性)	3 (碱性)
测定 结果 (无量纲)	1	4.13	7.29	9.03
	2	4.11	7.29	9.05
	3	4.10	7.28	9.05
	4	4.10	7.28	9.06
	5	4.11	7.27	9.05
	6	4.11	7.27	9.05
平均值 \bar{x}_5 (无量纲)		4.11	7.28	9.05
标准样品保证值 (无量纲)		4.13±0.04	7.33±0.06	9.09±0.07
误差 E_5 (无量纲)		-0.02	-0.05	-0.04

表 1-15 准确度测试数据

验证单位：四川省环境监测总站

测试日期：2018.08.28

平行样品编号		有证标准样品		
		1 (酸性)	2 (中性)	3 (碱性)
测定 结果 (无量纲)	1	4.11	7.31	9.08
	2	4.10	7.31	9.08
	3	4.10	7.31	9.09
	4	4.09	7.31	9.09
	5	4.09	7.31	9.09
	6	4.09	7.31	9.09
平均值 \bar{x}_6 (无量纲)		4.10	7.31	9.09
标准样品保证值 (无量纲)		4.13±0.04	7.33±0.06	9.09±0.07
误差 E_6 (无量纲)		-0.03	-0.02	0

2 方法验证数据汇总

2.1 方法精密度测试数据汇总

表 2-1 精密度测试数据汇总

单位：无量纲

实验室号	饮用水 (实验室)		地表水 (现场)		地下水 (实验室)		生活污水 (实验室)		工业污水 1 (现场)		工业污水 2 (现场)	
	\bar{x}_i	R_i	\bar{x}_i	R_i	\bar{x}_i	R_i	\bar{x}_i	R_i	\bar{x}_i	R_i	\bar{x}_i	R_i
1	8.26	0.09	7.55	0.10	8.30	0.08	8.62	0.04	2.06	0.04	10.15	0.03
2	8.21	0.04	7.53	0.03	8.21	0.03	8.62	0.01	2.06	0.04	10.14	0.05
3	8.24	0.03	7.57	0.03	8.32	0.04	8.65	0.02	2.06	0.02	10.16	0.02
4	8.20	0.09	7.54	0.03	8.28	0.08	8.63	0.09	2.07	0.02	10.13	0.06
5	8.24	0.07	7.51	0.02	8.35	0.03	8.64	0.07	2.06	0.02	10.17	0.05
6	8.28	0.01	7.55	0.01	8.30	0.06	8.67	0.06	2.06	0.03	10.16	0.05
\bar{x}	8.24		7.54		8.29		8.64		2.06		10.15	
R'	0.08		0.06		0.14		0.05		0.01		0.04	

结论：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 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。

2.2 方法准确度测试数据汇总

表 2-2 准确度测试数据汇总

单位：无量纲

实验室号	有证标准样品 1 (202172) 保证值：4.13±0.04		有证标准样品 2 (202175) 保证值：7.33±0.06		有证标准样品 3 (202178) 保证值：9.09±0.07	
	\bar{x}_i	E_i	\bar{x}_i	E_i	\bar{x}_i	E_i
1	4.15	0.02	7.37	0.04	9.05	-0.04
2	4.13	0	7.32	-0.01	9.04	-0.05
3	4.12	-0.01	7.29	-0.04	9.06	-0.03
4	4.09	-0.04	7.28	-0.05	9.06	-0.03
5	4.11	-0.02	7.28	-0.05	9.05	-0.04
6	4.10	-0.03	7.31	-0.02	9.09	0
\bar{E}	-0.02		-0.03		-0.04	
$S_{\bar{E}}$	0.03		0.04		0.02	
$\bar{E} \pm 2S_{\bar{E}}$	-0.02±0.06		-0.03±0.08		-0.04±0.04	

结论：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 种统一的有证标准样品进行测定，测定结果均在给定的保证值范围内，误差范围为： $-0.04 \sim 0.02$ 、 $-0.05 \sim 0.04$ 和 $-0.05 \sim 0$ ，误差最终值为： -0.02 ± 0.06 、 -0.03 ± 0.08 和 -0.04 ± 0.04 。

3 方法验证结论

3.1 验证过程中异常值的解释、更正或剔除的情况及理由

异常值的检验和处理按照 GB/T 6379.6-2009 标准进行。在统计分析时未发现异常值。

3.2 方法特性指标的描述

(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 6 次重复测定，实验室内极差范围分别为： $0.01 \sim 0.09$ 、 $0.01 \sim 0.10$ 、 $0.03 \sim 0.08$ 、 $0.01 \sim 0.09$ 、 $0.02 \sim 0.04$ 和 $0.02 \sim 0.05$ ；实验室间极差分别为： 0.08 、 0.06 、 0.14 、 0.05 、 0.01 和 0.04 。

(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 种统一的有证标准样品进行测定，测定结果均在给定的保证值范围内，误差范围为： $-0.04 \sim 0.02$ 、 $-0.05 \sim 0.04$ 和 $-0.05 \sim 0$ ，误差最终值为： -0.02 ± 0.06 、 -0.03 ± 0.08 和 -0.04 ± 0.04 。