

水质 pH值的测定 玻璃电极法

Water quality—Determination of
pH value—Glass electrode method

1 适用范围

1.1 本方法适用于饮用水、地面水及工业废水pH值的测定。

1.2 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；但在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。

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。

2 定义*

pH是从操作上定义的。对于溶液X，测出伽伐尼电池

参比电极 | KCl浓溶液 || 溶液X | H₂ | Pt

的电动势 E_x 。将未知pH(X)的溶液X换成标准pH溶液S，同样测出电池的电动势 E_s ，则

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

因此，所定义的pH是无量纲的量。

pH没有理论上的意义，其定义为一种实用定义。但是在物质的量浓度小于 0.1 mol dm^{-3} 的稀薄水溶液有限范围，既非强酸性又非强碱性（ $2 < \text{pH} < 12$ ）时，则根据定义，有：

$$\text{pH} = -\log_{10} [c(\text{H}^+) y / (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})] \pm 0.02$$

式中 $c(\text{H}^+)$ 代表氢离子H⁺的物质的量浓度， y 代表溶液中典型1-1价电解质的活度系数。

3 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59.16mV，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。

4 试剂

4.1 标准缓冲溶液（简称标准溶液）的配制方法

4.1.1 试剂和蒸馏水的质量

4.1.1.1 在分析中，除非另作说明，均要求使用分析纯或优级纯试剂。购买经中国计量科学研究院检定合格的袋装pH标准物质时，可参照说明书使用。

4.1.1.2 配制标准溶液所用的蒸馏水应符合下列要求：煮沸并冷却、电导率小于 $2 \times 10^{-6} \text{ S}^{**} \text{ cm}$

* 此定义引自GB 3100—3102—82《量和单位》第151页。

** 电导的单位是西（门子）（Siemens），用符号“S”表示， $1 \text{ S} = 1 \Omega^{-1}$

的蒸馏水，其pH以6.7~7.3之间为宜。

4.1.2 测量pH时，按水样呈酸性、中性和碱性三种可能，常配制以下三种标准溶液：

4.1.2.1 pH标准溶液甲 (pH4.008, 25℃)

称取先在110~130℃干燥2~3h的邻苯二甲酸氢钾 ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) 10.12g, 溶于水并在容量瓶中稀释至1L。

4.1.2.2 pH标准溶液乙 (pH6.865, 25℃)

分别称取先在110~130℃干燥2~3h的磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 3.388g和磷酸氢二钠 (Na_2HPO_4) 3.533g, 溶于水并在容量瓶中稀释至1L。

4.1.2.3 pH标准溶液丙 (pH9.180, 25℃)

为了使晶体具有一定的组成，应称取与饱和溴化钠 (或氯化钠加蔗糖) 溶液 (室温) 共同放置在干燥器中平衡两昼夜的硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 3.80g, 溶于水并在容量瓶中稀释至1L。

4.2 当被测样品pH值过高或过低时，应参考表1配制与其pH值相近似的标准溶液校正仪器。

表1 pH标准溶液的制备*

标准溶液中溶质的质量摩尔浓度, mol/kg	25℃的pH	每1000ml 25℃水溶液所需药品重量
基本标准 酒石酸氢钾 (25℃饱和)	3.557	6.4g $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ①
0.05m 柠檬酸二氢钾	3.776	11.4g $\text{KH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$
0.05m 邻苯二甲酸氢钾	4.008	10.12g $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$
0.025m 磷酸二氢钾 + 0.025m 磷酸氢二钠	6.865	3.388g KH_2PO_4 + 3.533g Na_2HPO_4 ②③
0.008695m 磷酸二氢钾 + 0.03043m 磷酸氢二钠	7.413	1.179g KH_2PO_4 4.302g Na_2HPO_4 ②③
0.01m 硼砂	9.180	3.80g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ③
0.025m 碳酸氢钠 + 0.025m 碳酸钠	10.012	2.092g NaHCO_3 + 2.640g Na_2CO_3
辅助标准 0.05m 四草酸钾	1.679	12.61g $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ④
氢氧化钙 (25℃饱和)	12.454	1.5g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ①

注：① 大约溶解度。

② 在110~130℃烘2~3h。

③ 必须用新煮沸并冷却的蒸馏水 (不含 CO_2) 配制。

④ 别名草酸三氢钾，使用前在 $54 \pm 3^\circ\text{C}$ 干燥4~5h。

* 此表引自美国《水和废水标准检验法》15版 (中文译本) 第374页, (1985) 建筑工业出版社。

4.3 标准溶液的保存

4.3.1 标准溶液要在聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶中密闭保存。

4.3.2 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，不能继续使用。

4.3.3 在4℃冰箱内存放，且用过的标准溶液不允许再倒回去，这样可延长使用期限。

4.4 标准溶液的pH值随温度变化而稍有差异。一些常用标准溶液的pH(S)值见表2。

表2 五种标准溶液的pH(S)值*

t, °C	A	B	C	D	E
0		4.003	6.984	7.534	9.464
5		3.999	6.951	7.500	9.395
10		3.998	6.923	7.472	9.332
15		3.999	6.900	7.448	9.276
20		4.002	6.881	7.429	9.225
25	3.557	4.008	6.865	7.413	9.180
30	3.552	4.015	6.853	7.400	9.139
35	3.549	4.024	6.844	7.389	9.102
38	3.548	4.030	6.840	7.384	9.081
40	3.547	4.035	6.838	7.380	9.068
45	3.547	4.047	6.834	7.373	9.038
50	3.549	4.060	6.833	7.367	9.011
55	3.554	4.075	6.834		8.985
60	3.560	4.091	6.836		8.962
70	3.580	4.126	6.845		8.921
80	3.609	4.164	6.859		8.885
90	3.650	4.205	6.877		8.850
95	3.674	4.227	6.886		8.833

这些标准溶液的组成是：

- A: 酒石酸氢钾 (25℃饱和);
 B: 邻苯二甲酸氢钾, 0.05mol/kg;
 C: 磷酸二氢钾, 0.025mol/kg;
 磷酸氢二钠, 0.025mol/kg;
 D: 磷酸二氢钾, 0.008695mol/kg;
 磷酸氢二钠, 0.03043mol/kg;
 E: 硼砂, 0.01mol/kg。

这里溶剂是水。

5 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。

* 此表引自《IUPAC Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units》(1979)第31页。

如有特殊需要,应使用精度更高的仪器。

5.2 玻璃电极与甘汞电极。

6 样品保存

最好现场测定。否则,应在采样后把样品保持在 $0 \sim 4^{\circ}\text{C}$,并在采样后 6 h 之内进行测定。

7 步骤

7.1 仪器校准: 操作程序按仪器使用说明书进行。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。

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 0.1 pH 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。

7.2 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。

8 精密度(见表 3)

表 3

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

9 注释

9.1 玻璃电极在使用前先放入蒸馏水中浸泡 24h 以上。

9.2 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。

9.3 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芯之间不得有气泡,以防断路。

9.4 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。

* 根据一个试验室中对 pH 值在 2.21 ~ 13.23 范围内的生活饮用水,轻度、中度、重度污染的地面水及部分类型工业废水样品进行重复测定的结果而定。

** 根据北京地区 19 个试验室共使用 10 种不同型号的酸度计,4 种不同型号的电极用本法对 pH 值在 1.41 ~ 11.66 范围内的 7 个人工合成水样及 1 个地面水样的测定结果而定。

9.5 测定pH时,为减少空气和水样中二氧化碳的溶入或挥发,在测水样之前,不应提前打开水样瓶。

9.6 玻璃电极表面受到污染时,需进行处理。如果系附着无机盐结垢,可用温稀盐酸溶解;对钙镁等难溶性结垢,可用EDTA二钠溶液溶解;沾有油污时,可由丙酮清洗。电极按上述方法处理后,应在蒸馏水中浸泡一昼夜再使用。注意忌用无水乙醇、脱水性洗涤剂处理电极。

10 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- a. 取样日期、时间和地点;
 - b. 样品的保存方法;
 - c. 测定样品的日期和时间;
 - d. 测定时样品的温度;
 - e. 测定的结果(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);
 - f. 其他需说明的情况。
-

附加说明:

本标准由国家环境保护局提出。

本标准由北京市环境保护监测中心负责起草。

本标准主要起草人董淑英。

本标准由国家环境保护局负责解释。