

便携式 pH 计法

《水和废水监测分析方法》（第五版）（增补版）

国家环保总局（2011 年）

1、方法原理

pH 测量常用复合电极法。方法原理如下：

以玻璃电极为指示电极，以 Ag/AgCl 等为参比电极合在一起组成 pH 复合电极。利用 pH 复合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。复合电极 pH 计均有温度补偿装置，用以校正温度对电极的影响，用于常规水样监测可准确至 0.1pH 单位。较精密仪器可准确到 0.01pH 单位。为了提高测定的准确度，校准仪器时选用的标准缓冲溶液的 pH 值应与水样的 pH 值接近。

2、仪器

①各种型号的便携式 pH 计。

②50ml 烧杯，最好是聚乙烯或聚四氟乙烯烧杯。

3、试剂

用于校准仪器的标准缓冲溶液，按表 3-1-6 规定的数量称取试剂，溶于 25℃ 水中，在容量瓶内定容至 1000ml。水的电导率应低于 2 μS/cm，临用前煮沸数分钟，赶除二氧化碳，冷却。取 50ml 冷却的水，加 1 滴饱和氯化钾溶液，测量 pH 值，如 pH 在 6~7 之间即可用于配制各种标准缓冲溶液。

表 3-1-6 pH 标准溶液的配制

标准物质	pH (25℃)	每 1000ml 水溶液中所含试剂的质量 (25℃)
基本标准		
酒石酸氢钾 (25℃ 饱和)	3.557	6.4gKHC ₄ H ₄ O ₆ ^①

柠檬酸二氢钾	3.776	11.41gKH ₂ C ₆ H ₅ O ₇
邻苯二甲酸氢钾	4.008	10.12gKHC ₈ H ₄ O ₄
磷酸二氢钾+磷酸氢二钠	6.865	3.388gKH ₂ PO ₄ ^② +3.533gNa ₂ HPO ₄ ^(2·3)
磷酸二氢钾+磷酸氢二钠	7.413	1.179KH ₂ PO ₄ ^② +4.302gNa ₂ HPO ₄ ^(2·3)
四硼酸钠	9.180	3.80gNa ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O
碳酸氢钠+碳酸钠	10.012	2.92gNaHCO ₃ +2.64gNa ₂ CO ₃
辅助标准		
二水合四草酸钾	1.679	12.61gKH ₃ C ₄ O ₈ ·2H ₂ O ⁽⁴⁾
氢氧化钙 (25℃饱和)	12.454	1.5gCa(OH) ₂ ^④

注：①近似溶解度；②在 100~130℃烘干 2h；(3) 用新煮沸过并冷却的无二氧化碳水；(4) 烘干温度不可超出 60℃。

4、步骤

①按照仪器使用说明书进行准备。

②将仪器温度补偿旋钮调至待测水样温度处，选用与水样 pH 值相差不超过 2 个 pH 单位的标准溶液校准仪器。从第一个标准溶液中取出电极，彻底冲洗，并用滤纸吸干。再浸入第二个标准溶液中，其 pH 值约与第一个相差 3 个 pH 单位，如测定值与第二个标准溶液 pH 值之差大于 0.1pH 单位时，就要检查仪器、电极或标准溶液是否有问题。当三者均无异常情况时方可测定水样。

③水样测定：先用蒸馏水仔细冲洗电极，再用水样冲洗，然后将电极浸入水样中，小心搅拌或摇动，待读数稳定后记录 pH 值。

5、注意事项

①由于不同复合电极构成各异，其浸泡方式会有所不同，有些电极要用蒸馏水浸泡，而有些则严禁用蒸馏水浸泡电极，须严格遵守操作手册，以免损伤电极。

②测定时，复合电极（含球泡部分）应全部浸入溶液中。

③为防止空气中二氧化碳溶入或水样中二氧化碳逸去，测定前不宜提前打开水样瓶塞。

④电极受污染时，可用低于 1mol/L 稀盐酸溶解无机盐垢，用稀洗涤剂（弱碱性）除去有机油脂类物质，稀乙醇、丙酮、乙醚除去树脂高分子物质，用酸性酶溶液（如食母生片）除去蛋白质血球沉淀物，用稀漂白液、过氧化氢除去颜料类物质等。

⑤注意电极的出厂日期及使用期限，存放或使用时间过长的电极性能将变劣。