

中国环境监测总站 编

# 环境监测方法标准实用手册

## 第一册 水监测方法

HUANJIANG JIANCE FANGFA BIAOZHUN  
SHIYONG SHOUC

DIYICE SHUI JIANCE FANGFA

中国环境科学出版社

# 环境监测方法标准实用手册

## 第一册 水监测方法

中国环境监测总站 编

中国环境科学出版社·北京

图书在版编目（CIP）数据

环境监测方法标准实用手册. 第1册, 水监测方法/  
中国环境监测总站编. —北京: 中国环境科学出版社,  
2012.12

ISBN 978-7-5111-1182-1

I. ①环… II. ①中… III. ①环境监测—标准—中国  
—手册②水质监测—标准—中国—手册 IV. ①X83-65

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2012）第 256003 号

责任编辑 张维平

责任校对 扣志红

封面设计 金 喆

---

出版发行 中国环境科学出版社  
(100062 北京市东城区广渠门内大街 16 号)  
网 址: <http://www.cesp.com.cn>  
电子邮箱: [bjgl@cesp.com.cn](mailto:bjgl@cesp.com.cn)  
联系电话: 010-67112765 (编辑管理部)  
010-67112738 (图书编辑部)  
发行热线: 010-67125803, 010-67113405 (传真)  
印装质量热线: 010-67113404

印 刷 北京市联华印刷厂  
经 销 各地新华书店  
版 次 2013 年 1 月第 1 版  
印 次 2013 年 1 月第 1 次印刷  
开 本 880×1230 1/16  
印 张 48.75  
字 数 1400 千字  
定 价 156.00 元

---

【版权所有。未经许可请勿翻印、转载，侵权必究】  
如有缺页、破损、倒装等印装质量问题，请寄回本社更换

# 《环境监测方法标准实用手册》编委会

主 任：陈 斌 傅德黔

主 编：付 强 张维平

副主编：池 靖 夏 新

编 委：（按姓氏笔画为序）

王 光 王 悦 王向明 王爱一 冯 丹 卢德雄 关玉春

吕天峰 吕怡兵 米方卓 吴晓凤 宋慧敏 张荣锁 杨 婧

陈丹青 居 力 罗丽娟 周艳萍 姚雅伟 洪正昉 骆 虹

徐 琳 袁之伦 高雪玲 梁 宵 楚宝临 廖燕庆 滕 曼

# 前言

环境监测是准确地获取数据、科学地解析数据与合理地使用数据的综合过程，是环境立法、执法、规划和决策的重要依据。环境监测标准方法是实施环境监测活动的重要依据，也是保证环境监测数据具有代表性、准确性、精密性、可比性和完整性的重要技术支撑。

随着环境监测事业的发展，适合我国国情的环境监测技术体系逐步建立，以监测方法和技术规范为主要内容的标准方法体系框架日渐清晰。我国环境监测事业经历了 30 余年的发展历程，环境监测标准方法体系已经从 20 世纪 80 年代的国际方法转换和基础化学分析方法制订，发展到涵盖水和废水、环境空气和废气、机动车排放污染物、室内空气、噪声、振动、土壤、固体废物、生物和辐射等多要素的近千个监测标准方法和数十个监测技术规范，并随着科学技术水平的提高而不断修订完善。据不完全统计，从 2000 年至今，已经有近 200 多项监测标准方法和技术规范得以发布和实施。由于环境监测内容的广泛性和我国环境监测活动管理中形成的特定模式，使我国环境监测标准方法制订和发布存在多部门共同管理的现状。为使广大环境监测人员能够及时和全面掌握以及正确使用环境监测标准方法，系统、完善地开展环境监测工作，积极推动各级环境监测机构不断提高环境监测技术和质量管理水平，中国环境监测总站组织编写了《环境监测方法标准实用手册》丛书。

本丛书在充分考虑读者需求的基础上，从环境监测方法的实用性和现行有效性的角度出发，结合我国环境监测的主要领域，汇编了我国现行有效的、常用的环境监测方法标准和监测技术规范，力求为读者提供一部具有较强实用性和较高便利性的工作手册。本丛书共分五册：第一册《水监测方法》，包括水和废水，以及大气降水；第二册《气监测方法》，包括环境空气和废气、机动车排放污染物、室内空气、车内空气和油气回收；第三册《土壤、固体废物和生物监测方法》，包括土壤和水系沉积物、固体废物、煤质、生物和生物体残留；第四册《辐射、噪声监测方法》，包括电磁辐射、电离辐射、噪声和振动；第五册《监测技术规范》，包括技术规范、导则、规定、指导等。

本丛书适用于各级环境监测机构，各类别的环境分析实验室，也适用各行业监测和化学分析使用。

本丛书中所收集的方法标准均以国家或行业最新公布的版本为准。由于发布出版年代跨度较大，其格式、符号代号、计量单位乃至名词术语不尽相同，在此不便统一，收录时只对原方法标准中技术内容上的错误，以及其他方面明显不妥之处做了更正，对编排形式进行了统一。由于科学技术日新月异，标准编写体例格式不断变化，书中难免存在纰漏，敬请批评指正。

编 者

2012 年 10 月

# 目 录

## 水和废水

|             |    |                                    |     |
|-------------|----|------------------------------------|-----|
| GB 6920—86  | 水质 | pH 值的测定 玻璃电极法.....                 | 3   |
| GB 7466—87  | 水质 | 总铬的测定 .....                        | 8   |
| GB 7467—87  | 水质 | 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法.....            | 14  |
| GB 7469—87  | 水质 | 总汞的测定 高锰酸钾-过硫酸钾消解法 双硫脲分光光度法.....   | 18  |
| GB 7470—87  | 水质 | 铅的测定 双硫脲分光光度法.....                 | 23  |
| GB 7471—87  | 水质 | 镉的测定 双硫脲分光光度法.....                 | 27  |
| GB 7472—87  | 水质 | 锌的测定 双硫脲分光光度法.....                 | 33  |
| GB 7475—87  | 水质 | 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法.....          | 38  |
| GB 7476—87  | 水质 | 钙的测定 EDTA 滴定法 .....                | 45  |
| GB 7477—87  | 水质 | 钙和镁总量的测定 EDTA 滴定法 .....            | 49  |
| GB 7480—87  | 水质 | 硝酸盐氮的测定 酚二磺酸分光光度法.....             | 53  |
| GB 7484—87  | 水质 | 氟化物的测定 离子选择电极法.....                | 58  |
| GB 7485—87  | 水质 | 总砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法.....        | 64  |
| GB 7489—87  | 水质 | 溶解氧的测定 碘量法.....                    | 69  |
| GB 7492—87  | 水质 | 六六六、滴滴涕的测定 气相色谱法.....              | 75  |
| GB 7493—87  | 水质 | 亚硝酸盐氮的测定 分光光度法.....                | 82  |
| GB 7494—87  | 水质 | 阴离子表面活性剂的测定 亚甲蓝分光光度法.....          | 87  |
| GB 9803—88  | 水质 | 五氯酚的测定 藏红 T 分光光度法 .....            | 94  |
| GB 11889—89 | 水质 | 苯胺类化合物的测定 N-(1-萘基) 乙二胺偶氮分光光度法..... | 98  |
| GB 11890—89 | 水质 | 苯系物的测定 气相色谱法.....                  | 102 |
| GB 11891—89 | 水质 | 凯氏氮的测定.....                        | 108 |
| GB 11892—89 | 水质 | 高锰酸盐指数的测定.....                     | 112 |
| GB 11893—89 | 水质 | 总磷的测定 钼酸铵分光光度法.....                | 116 |
| GB 11895—89 | 水质 | 苯并[a]芘的测定 乙酰化滤纸层析荧光分光光度法 .....     | 120 |
| GB 11896—89 | 水质 | 氯化物的测定 硝酸银滴定法.....                 | 125 |
| GB 11899—89 | 水质 | 硫酸盐的测定 重量法.....                    | 129 |
| GB 11900—89 | 水质 | 痕量砷的测定 硼氢化钾-硝酸银分光光度法.....          | 133 |
| GB 11901—89 | 水质 | 悬浮物的测定 重量法.....                    | 140 |
| GB 11902—89 | 水质 | 硒的测定 2,3-二氨基萘荧光法 .....             | 142 |
| GB 11903—89 | 水质 | 色度的测定.....                         | 147 |
| GB 11904—89 | 水质 | 钾和钠的测定 火焰原子吸收分光光度法.....            | 151 |



|                 |                        |                        |                  |     |
|-----------------|------------------------|------------------------|------------------|-----|
| GB 11905—89     | 水质                     | 钙和镁的测定                 | 原子吸收分光光度法        | 154 |
| GB 11906—89     | 水质                     | 锰的测定                   | 高碘酸钾分光光度法        | 158 |
| GB 11907—89     | 水质                     | 银的测定                   | 火焰原子吸收分光光度法      | 161 |
| GB 11910—89     | 水质                     | 镍的测定                   | 丁二酮肟分光光度法        | 164 |
| GB 11911—89     | 水质                     | 铁、锰的测定                 | 火焰原子吸收分光光度法      | 168 |
| GB 11912—89     | 水质                     | 镍的测定                   | 火焰原子吸收分光光度法      | 171 |
| GB 11914—89     | 水质                     | 化学需氧量的测定               | 重铬酸盐法            | 174 |
| GB 13192—91     | 水质                     | 有机磷农药的测定               | 气相色谱法            | 178 |
| GB 13194—91     | 水质                     | 硝基苯、硝基甲苯、硝基氯苯、二硝基甲苯的测定 | 气相色谱法            | 184 |
| GB 13195—91     | 水质                     | 水温的测定                  | 温度计或颠倒温度计测定法     | 193 |
| GB 13199—91     | 水质                     | 阴离子洗涤剂的测定              | 电位滴定法            | 196 |
| GB 13200—91     | 水质                     | 浊度的测定                  |                  | 200 |
| GB 4287—92      | 纺织染整工业水污染物排放标准         |                        |                  | 204 |
| 附录 A            | 废水中二氧化氯监测分析方法          | 连续滴定碘量法                |                  | 204 |
| GB/T 13896—92   | 水质                     | 铅的测定                   | 示波极谱法            | 207 |
| GB/T 13897—92   | 水质                     | 硫氰酸盐的测定                | 异烟酸-吡啶啉酮分光光度法    | 210 |
| GB/T 13898—92   | 水质                     | 铁(Ⅱ、Ⅲ)氰络合物的测定          | 原子吸收分光光度法        | 214 |
| GB/T 13899—92   | 水质                     | 铁(Ⅱ、Ⅲ)氰络合物的测定          | 三氯化铁分光光度法        | 217 |
| GB/T 13900—92   | 水质                     | 黑索今的测定                 | 分光光度法            | 220 |
| GB/T 13901—92   | 水质                     | 二硝基甲苯的测定               | 示波极谱法            | 224 |
| GB/T 13902—92   | 水质                     | 硝化甘油的测定                | 示波极谱法            | 226 |
| GB/T 14204—93   | 水质                     | 烷基汞的测定                 | 气相色谱法            | 229 |
| GB/T 14375—93   | 水质                     | 一甲基肼的测定                | 对二甲氨基苯甲醛分光光度法    | 241 |
| GB/T 14376—93   | 水质                     | 偏二甲基肼的测定               | 氨基亚铁氰化钠分光光度法     | 244 |
| GB/T 14377—93   | 水质                     | 三乙胺的测定                 | 溴酚蓝分光光度法         | 248 |
| GB/T 14378—93   | 水质                     | 二乙烯三胺的测定               | 水杨醛分光光度法         | 251 |
| GB/T 14671—93   | 水质                     | 钡的测定                   | 电位滴定法            | 257 |
| GB/T 14672—93   | 水质                     | 吡啶的测定                  | 气相色谱法            | 260 |
| GB/T 14673—93   | 水质                     | 钒的测定                   | 石墨炉原子吸收分光光度法     | 264 |
| GB/T 15503—95   | 水质                     | 钒的测定                   | 钼试剂(BPHA)萃取分光光度法 | 267 |
| GB/T 15504—95   | 水质                     | 二硫化碳的测定                | 二乙胺乙酸铜分光光度法      | 270 |
| GB/T 15505—95   | 水质                     | 硒的测定                   | 石墨炉原子吸收分光光度法     | 273 |
| GB/T 15507—95   | 水质                     | 肼的测定                   | 对二甲氨基苯甲醛分光光度法    | 277 |
| GB 15581—95     | 烧碱、聚氯乙烯工业水污染物排放标准      |                        |                  | 280 |
| 附录 B            | 水中氯乙烯的测定方法             | 顶空气相色谱法(补充件)           |                  | 280 |
| GB/T 15959—95   | 水质                     | 可吸附有机卤素(AOX)的测定        | 微库仑法             | 282 |
| GB 8978—1996    | 污水综合排放标准               |                        |                  | 289 |
| 附录 D            | 一、彩色显影剂总量的测定——169 成色剂法 |                        |                  | 289 |
|                 | 二、显影剂及其氧化物总量的测定方法      |                        |                  | 290 |
|                 | 三、元素磷的测定——磷钼蓝比色法       |                        |                  | 293 |
| GB/T 16489—1996 | 水质                     | 硫化物的测定                 | 亚甲基蓝分光光度法        | 295 |
| GB/T 17130—1997 | 水质                     | 挥发性卤代烃的测定              | 顶空气相色谱法          | 300 |



|                 |                 |                         |                     |     |
|-----------------|-----------------|-------------------------|---------------------|-----|
| GB/T 17132—1997 | 环境              | 甲基汞的测定                  | 气相色谱法               | 305 |
| HJ/T 49—1999    | 水质              | 硼的测定                    | 姜黄素分光光度法            | 314 |
| HJ/T 50—1999    | 水质              | 三氯乙醛的测定                 | 吡唑啉酮分光光度法           | 318 |
| HJ/T 51—1999    | 水质              | 全盐量的测定                  | 重量法                 | 321 |
| HJ/T 58—2000    | 水质              | 铍的测定                    | 铬菁 R 分光光度法          | 323 |
| HJ/T 59—2000    | 水质              | 铍的测定                    | 石墨炉原子吸收分光光度法        | 326 |
| HJ/T 60—2000    | 水质              | 硫化物的测定                  | 碘量法                 | 329 |
| HJ/T 70—2001    | 高氯废水            | 化学需氧量的测定                | 氯气校正法               | 333 |
| HJ/T 72—2001    | 水质              | 邻苯二甲酸二甲（二丁、二辛）酯的测定      | 液相色谱法               | 337 |
| HJ/T 73—2001    | 水质              | 丙烯腈的测定                  | 气相色谱法               | 341 |
| HJ/T 74—2001    | 水质              | 氯苯的测定                   | 气相色谱法               | 344 |
| HJ/T 83—2001    | 水质              | 可吸附有机卤素（AOX）的测定         | 离子色谱法               | 349 |
| HJ/T 84—2001    | 水质              | 无机阴离子的测定                | 离子色谱法               | 358 |
| HJ/T 86—2002    | 水质              | 生化需氧量（BOD）的测定           | 微生物传感器快速测定法         | 364 |
| GB 14470.2—2002 | 兵器工业水污染物排放标准    | 火工药剂                    |                     | 368 |
|                 | 附录 A（资料性附录）     | 火工药剂废水中硝基酚类的分析方法        |                     | 368 |
| HJ/T 132—2003   | 高氯废水            | 化学需氧量的测定                | 碘化钾碱性高锰酸钾法          | 371 |
| GB/T 14552—2003 | 水、土中            | 有机磷农药测定的气相色谱法           |                     | 377 |
| HJ/T 195—2005   | 水质              | 氨氮的测定                   | 气相分子吸收光谱法           | 387 |
| HJ/T 196—2005   | 水质              | 凯氏氮的测定                  | 气相分子吸收光谱法           | 391 |
| HJ/T 197—2005   | 水质              | 亚硝酸盐氮的测定                | 气相分子吸收光谱法           | 395 |
| HJ/T 198—2005   | 水质              | 硝酸盐氮的测定                 | 气相分子吸收光谱法           | 398 |
| HJ/T 199—2005   | 水质              | 总氮的测定                   | 气相分子吸收光谱法           | 401 |
| HJ/T 200—2005   | 水质              | 硫化物的测定                  | 气相分子吸收光谱法           | 405 |
| HJ/T 341—2007   | 水质              | 汞的测定                    | 冷原子荧光法（试行）          | 410 |
| HJ/T 342—2007   | 水质              | 硫酸盐的测定                  | 铬酸钡分光光度法（试行）        | 413 |
| HJ/T 343—2007   | 水质              | 氯化物的测定                  | 硝酸汞滴定法（试行）          | 415 |
| HJ/T 344—2007   | 水质              | 锰的测定                    | 甲醛肟分光光度法（试行）        | 418 |
| HJ/T 345—2007   | 水质              | 铁的测定                    | 邻菲罗啉分光光度法（试行）       | 421 |
| HJ/T 346—2007   | 水质              | 硝酸盐氮的测定                 | 紫外分光光度法（试行）         | 424 |
| HJ/T 399—2007   | 水质              | 化学需氧量的测定                | 快速消解分光光度法           | 427 |
| HJ 77.1—2008    | 水质              | 二噁英类的测定                 | 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法 | 434 |
| GB 21523—2008   | 杂环类农药工业水污染物排放标准 |                         |                     | 458 |
|                 | 附录 A            | 废水中吡虫啉农药的测定             | 液相色谱法               | 458 |
|                 | 附录 B            | 废水中咪唑烷的测定               | 气相色谱法               | 461 |
|                 | 附录 C            | 废水中三唑酮的测定               | 气相色谱法               | 463 |
|                 | 附录 D            | 废水中多菌灵的测定               | 气相色谱法               | 466 |
|                 | 附录 E            | 废水中百草枯离子的测定             | 液相色谱法               | 469 |
|                 | 附录 F            | 废水中 2,2': 6',2"-三联吡啶的测定 | 气相色谱-质谱法            | 471 |
|                 | 附录 G            | 废水中莠去津的测定               | 气相色谱法               | 474 |
|                 | 附录 H            | 废水中对氯苯酚的测定              | 液相色谱法               | 476 |
|                 | 附录 I            | 废水中氟虫腈的测定               | 气相色谱法               | 478 |

|               |                                           |     |
|---------------|-------------------------------------------|-----|
| GB 21900—2008 | 电镀污染物排放标准                                 | 481 |
| 附录 A          | 水质 铝的测定 间接火焰原子吸收法                         | 481 |
| 附录 B          | 水质 铝的测定 电感耦合等离子发射光谱法 (ICP-AES)            | 484 |
| GB 21907—2008 | 生物工程类制药工业水污染物排放标准                         | 488 |
| 附录 A          | 乙腈的测定 吹脱捕集气相色谱法 (P&T-GC-FID)              | 488 |
| HJ 478—2009   | 水质 多环芳烃的测定 液液萃取和固相萃取高效液相色谱法               | 491 |
| HJ 484—2009   | 水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法                       | 501 |
| HJ 485—2009   | 水质 铜的测定 二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法                  | 514 |
| HJ 486—2009   | 水质 铜的测定 2,9-二甲基-1,10-菲啰啉分光光度法             | 518 |
| HJ 487—2009   | 水质 氟化物的测定 茜素磺酸锆目视比色法                      | 524 |
| HJ 488—2009   | 水质 氟化物的测定 氟试剂分光光度法                        | 528 |
| HJ 489—2009   | 水质 银的测定 3,5-Br <sub>2</sub> -PADAP 分光光度法  | 532 |
| HJ 490—2009   | 水质 银的测定 镉试剂 2B 分光光度法                      | 536 |
| HJ 501—2009   | 水质 总有机碳的测定 燃烧氧化-非分散红外吸收法                  | 540 |
| HJ 502—2009   | 水质 挥发酚的测定 溴化容量法                           | 545 |
| HJ 503—2009   | 水质 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法                   | 549 |
| HJ 505—2009   | 水质 五日生化需氧量 (BOD <sub>5</sub> ) 的测定 稀释与接种法 | 558 |
| HJ 506—2009   | 水质 溶解氧的测定 电化学探头法                          | 568 |
| HJ 535—2009   | 水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法                        | 579 |
| HJ 536—2009   | 水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法                         | 584 |
| HJ 537—2009   | 水质 氨氮的测定 蒸馏-中和滴定法                         | 592 |
| HJ 550—2009   | 水质 总钴的测定 5-氯-2-(吡啶偶氮)-1,3-二氨基苯分光光度法 (暂行)  | 596 |
| HJ 551—2009   | 水质 二氧化氯的测定 碘量法 (暂行)                       | 600 |
| HJ 585—2010   | 水质 游离氯和总氯的测定 N,N-二乙基-1,4-苯二胺滴定法           | 603 |
| HJ 586—2010   | 水质 游离氯和总氯的测定 N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法         | 611 |
| HJ 587—2010   | 水质 阿特拉津的测定 高效液相色谱法                        | 621 |
| HJ 591—2010   | 水质 五氯酚的测定 气相色谱法                           | 625 |
| HJ 592—2010   | 水质 硝基苯类化合物的测定 气相色谱法                       | 631 |
| HJ 593—2010   | 水质 单质磷的测定 磷钼蓝分光光度法 (暂行)                   | 638 |
| HJ 594—2010   | 水质 显影剂及其氧化物总量的测定 碘-淀粉分光光度法 (暂行)           | 642 |
| HJ 595—2010   | 水质 彩色显影剂总量的测定 169 成色剂分光光度法 (暂行)           | 648 |
| HJ 597—2011   | 水质 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法                       | 653 |
| HJ 598—2011   | 水质 梯恩梯的测定 亚硫酸钠分光光度法                       | 662 |
| HJ 599—2011   | 水质 梯恩梯的测定 N-氯代十六烷基吡啶-亚硫酸钠分光光度法            | 666 |
| HJ 600—2011   | 水质 梯恩梯、黑索今、地恩梯的测定 气相色谱法                   | 670 |
| HJ 601—2011   | 水质 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法                        | 677 |
| HJ 602—2011   | 水质 钡的测定 石墨炉原子吸收分光光度法                      | 682 |
| HJ 603—2011   | 水质 钡的测定 火焰原子吸收分光光度法                       | 690 |
| HJ 620—2011   | 水质 挥发性卤代烃的测定 顶空气相色谱法                      | 697 |
| HJ 621—2011   | 水质 氯苯类化合物的测定 气相色谱法                        | 707 |
| HJ 636—2012   | 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法                  | 718 |
| HJ 637—2012   | 水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法                   | 726 |

大气降水

GB 13580.3—92 大气降水电导率的测定方法..... 735

GB 13580.4—92 大气降水 pH 值的测定 电极法..... 737

GB 13580.5—92 大气降水中氟、氯、亚硝酸盐、硝酸盐、硫酸盐的测定 离子色谱法..... 739

GB 13580.6—92 大气降水中硫酸盐的测定..... 742

GB 13580.7—92 大气降水中亚硝酸盐测定 N-（1-萘基）-乙二胺光度法..... 746

GB 13580.8—92 大气降水中硝酸盐的测定..... 748

GB 13580.9—92 大气降水中氯化物的测定 硫氰酸汞高铁光度法..... 752

GB 13580.10—92 大气降水中氟化物的测定 新氟试剂光度法..... 754

GB 13580.11—92 大气降水中铵盐的测定..... 756

GB 13580.12—92 大气降水中钠、钾的测定 原子吸收分光光度法..... 760

GB 13580.13—92 大气降水中钙、镁的测定 原子吸收分光光度法..... 762

附录 水监测方法一览表..... 764

# 水和废水



# 中华人民共和国国家标准

## 水质 pH 值的测定 玻璃电极法

UDC 663.6: 543.06  
GB 6920—86

Water quality—Determination of pH value—Glass electrode method

国家环境保护局 1986-10-10 发布

1987-03-01 实施

### 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。

温度影响电极的单位和水的电离平衡。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 |  $\text{H}_2$  | 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

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

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  $0.1 \text{ mol dm}^3$  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：

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

式中， $c(\text{H})$  代表氢离子 H 的物质的量浓度， $\gamma$  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  $25^\circ\text{C}$ ，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。

\* 此定义引自 GB 3100—3102—82《量和单位》第 151 页。

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  $2 \times 10^6 \text{ S}^* \text{ cm}$  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 2~3 h 的邻苯二甲酸氢钾（ $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ）10.12 g，溶于水并在容量瓶中稀释至 1 L。

4.1.2.2 pH 标准溶液乙（pH6.865，25℃）

分别称取先在 110~130℃干燥 2~3 h 的磷酸二氢钾（ $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ）3.388 g 和磷酸氢二钠（ $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ）3.533 g，溶于水并在容量瓶中稀释至 1 L。

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（ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）3.80 g，溶于水并在容量瓶中稀释至 1 L。

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 1 000 ml 25℃水溶液所需药品重量                                                                          |
|----------------------------------------------------|---------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 基本标准<br>酒石酸氢钾（25℃饱和）                               | 3.557   | 6.4 g $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ <sup>①</sup>                                            |
| 0.05 m 柠檬酸二氢钾                                      | 3.776   | 11.4 g $\text{KH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$                                               |
| 0.05 m 邻苯二甲酸氢钾                                     | 4.008   | 10.12 g $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$                                                       |
| 0.025 m 磷酸二氢钾 <sup>+</sup><br>0.025 m 磷酸氢二钠        | 6.865   | 3.388 g $\text{KH}_2\text{PO}_4$ <sup>+</sup><br>3.533 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ <sup>②③</sup> |
| 0.008 695 m 磷酸二氢钾 <sup>+</sup><br>0.030 43 m 磷酸氢二钠 | 7.413   | 1.179 g $\text{KH}_2\text{PO}_4$<br>4.302 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ <sup>②③</sup>              |
| 0.01 m 硼砂                                          | 9.180   | 3.80 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ <sup>③</sup>                 |
| 0.025 m 磷酸氢钠 <sup>+</sup><br>0.025 m 碳酸钠           | 10.012  | 2.092 g $\text{NaHCO}_3$ <sup>+</sup><br>2.640 g $\text{Na}_2\text{CO}_3$                        |
| 辅助标准<br>0.05 m 四草酸钾                                | 1.679   | 12.61 g $\text{KH}_3\text{C}_4\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>④</sup>                 |
| 氢氧化钙（25℃饱和）                                        | 12.454  | 1.5 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ <sup>①</sup>                                                      |

注：① 大约溶解度。  
② 在 110~130℃烘 2~3 h。  
③ 必须用新煮沸并冷却的蒸馏水（不含 CO<sub>2</sub>）配制。  
④ 别名草酸三氢钾，使用前在（54±3）℃干燥 4~5 h。

4.3 标准溶液的保存

\* 电导的单位是西（门子）（Siemens），用符号“S”表示，1 S=1 Ω。  
\*\* 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。



- 4.3.1 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/℃ | 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, 0.05 mol/kg;
- C: 磷酸二氢钾, 0.025 mol/kg;  
磷酸氢二钠, 0.025 mol/kg;
- D: 磷酸二氢钾, 0.008 695 mol/kg;  
磷酸氢二钠, 0.030 43 mol/kg;
- E: 硼砂, 0.01 mol/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 0.1 pH 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。
- 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 0~4℃，并在采样后 6 h 之内进行测定。

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

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 24 h 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。
- 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；

\* 根据一个实验室中的 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 个实验室共使用 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。