ICS 73.080

D59

DZ

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T 0064.5—2021

代替 DZ/T 0064.5-1993

地下水质分析方法 第5部分：pH值的测定 玻璃电极法

Methods for analysis of groundwater quality
—Part 5: Determination of pH
—Glass-electrodes method

2021－02－22 发布　　2021－07－01 实施

中华人民共和国自然资源部　　发布

前　言

DZ/T 0064《地下水质分析方法》分为85个部分：

——第1部分：一般要求

——第2部分：水样的采集和保存

——第3部分：温度的测定 温度计（测温仪）法

——第4部分：色度的测定 铂-钴标准比色法

——第5部分：pH值的测定 玻璃电极法

——第6部分：电导率的测定 电极法

——第7部分：Eh值的测定 电位法

——第8部分：悬浮物的测定 重量法

——第9部分：溶解性固体总量的测定 重量法

——第10部分：砷量的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法

——第11部分：砷量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法

——第12部分：钙和镁量的测定 火焰原子吸收分光光度法

——第13部分：钙量的测定 乙二胺四乙酸二钠滴定法

——第14部分：镁量的测定 乙二胺四乙酸二钠滴定法

——第15部分：总硬度的测定 乙二胺四乙酸二钠滴定法

——第17部分：总铬和六价铬量的测定 二苯碳酰二肼分光光度法

——第18部分：总铬和六价铬量的测定 催化极谱法

——第20部分：铜、铅、锌、镉、镍和钴量的测定 螯合树脂交换富集-火焰原子吸收分光光度法

——第21部分：铜、铅、锌、镉、镍、铬、钼和银量的测定 无火焰原子吸收分光光度法

——第22部分：铜、铅、锌、镉、锰、铬、镍、钴、钒、锡、铍和钛量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法

——第23部分：铁量的测定 二氮杂菲分光光度法

——第24部分：铁量的测定 硫氰酸盐分光光度法

——第25部分：铁量的测定 火焰原子吸收分光光度法

——第26部分：汞量的测定 冷原子吸收分光光度法

——第27部分：钾和钠量的测定 火焰发射光谱法

——第28部分：钾、钠、锂和铵量的测定 离子色谱法

——第29部分：锂量的测定 火焰发射光谱法

——第30部分：锂量的测定 火焰原子吸收分光光度法

——第31部分：锰量的测定 过硫酸铵分光光度法

——第32部分：锰量的测定 火焰原子吸收分光光度法

——第33部分：钼量的测定 催化极谱法

——第36部分：铷和铯量的测定 火焰发射光谱法

——第37部分：硒量的测定 催化极谱法

——第38部分：硒量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法

——第39部分：锶量的测定 火焰发射光谱法

——第42部分：钙、镁、钾、钠、铝、铁、锶、钡和锰量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法

——第43部分：酸度的测定 滴定法

——第44部分：硼量的测定 H酸-甲亚胺分光光度法

——第45部分：硼量的测定 甘露醇碱滴定法

——第46部分：溴化物的测定 溴酚红分光光度法
——第47部分：游离二氧化碳的测定 滴定法
——第48部分：侵蚀性二氧化碳的测定 滴定法
——第49部分：碳酸根、重碳酸根和氢氧根的测定 滴定法
——第50部分：氯化物的测定 银量滴定法
——第51部分：氯化物、氟化物、溴化物、硝酸盐和硫酸盐的测定 离子色谱法
——第52部分：氰化物的测定 吡啶-吡唑啉酮分光光度法
——第53部分：氟化物的测定 茜素络合物分光光度法
——第54部分：氟化物的测定 离子选择性电极法
——第55部分：碘化物的测定 催化还原分光光度法
——第56部分：碘化物的测定 淀粉分光光度法
——第57部分：氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法
——第58部分：硝酸盐的测定 二磺酸酚分光光度法
——第59部分：硝酸盐的测定 紫外分光光度法
——第60部分：亚硝酸盐的测定 分光光度法
——第61部分：磷酸盐的测定 磷铋钼蓝分光光度法
——第62部分：硅酸的测定 硅钼黄分光光度法
——第63部分：硅酸的测定 硅钼蓝分光光度法
——第64部分：硫酸盐的测定 乙二胺四乙酸二钠-钡滴定法
——第65部分：硫酸盐的测定 比浊法
——第66部分：硫化物的测定 碘量法
——第67部分：硫化物的测定 对氨基二甲基苯胺分光光度法
——第68部分：耗氧量的测定 酸性高锰酸钾滴定法
——第69部分：耗氧量的测定 碱性高锰酸钾滴定法
——第70部分：耗氧量的测定 重铬酸钾滴定法
——第71部分：α-六六六、β-六六六、γ-六六六、δ-六六六、六氯苯、p, p′-滴滴伊、p, p′-滴滴滴、o,p′-滴滴涕和p,p′-滴滴涕的测定 气相色谱法
——第72部分：敌敌畏、甲拌磷、乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷、毒死蜱和对硫磷的测定 气相色谱法
——第73部分：挥发性酚的测定 4-氨基安替吡啉分光光度法
——第74部分：氡气、氢气、氧气、氩气、氮气、甲烷、一氧化碳、二氧化碳和硫化氢的测定 气相色谱法
——第75部分：镭和氡放射性的测定 射气法
——第76部分：总α和总β放射性的测定 放射化学法
——第77部分：^{18}O的测定 CO_2-H_2O平衡-气体同位素质谱法
——第78部分：氘的测定 金属锌还原—气体同位素质谱法
——第79部分：氚的测定 放射化学法
——第80部分：锂、铷、铯等40个元素量的测定 电感耦合等离子体质谱法
——第81部分：汞量的测定 原子荧光光谱法
——第82部分：钠量的测定 火焰原子吸收分光光度法
——第83部分：铜、锌、镉、镍和钴量的测定 火焰原子吸收分光光度法
——第84部分：锶量的测定 火焰原子吸收分光光度法
——第85部分：挥发性酚的测定 流动注射在线蒸馏法
——第86部分：氰化物的测定 流动注射在线蒸馏法
——第87部分：^{13}C的测定 在线磷酸酸解-气体同位素质谱法
——第88部分：^{14}C的测定 合成苯-液体闪烁计数法
——第89部分：氘的测定 在线高温热转换-气体同位素质谱法
——第90部分：^{18}O的测定 在线CO_2-H_2O平衡-气体同位素质谱法

——第91部分：二氯甲烷、氯乙烯、1,1-二氯乙烷等24种挥发性卤代烃类化合物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法

本部分为 DZ/T 0064 的第 5 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 和 GB/T 20001.4—2015 给出的规则起草。

本部分代替 DZ/T 0064.5—1993《地下水质检验方法　玻璃电极法测定 pH 值》。

本部分与 DZ/T 0064.5—1993 相比，主要变化如下：

——标准名称改为“地下水质分析方法 第 5 部分：pH 值的测定 玻璃电极法”；

——增加了警示内容；

——增加了规范性引用文件；

——修改了原理；

——仪器设备增加了复合电极和温度计；

——更换了标准缓冲溶液试剂；

——修改了试验步骤；

——增加了质量保证和控制内容；

——附录 A 中增加了复合电极的有关说明等内容。

本部分由中华人民共和国自然资源部提出。

本部分由全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会归口。

本部分起草单位：中国地质科学院水文地质环境地质研究所。

本部分主要起草人：李晓亚、左海英。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——DZ/T 0064.5—1993。

地下水质分析方法
第5部分：pH值的测定
玻璃电极法

警示——使用本部分的人员应有正规实验室工作的实践经验。本部分并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

DZ/T 0064的本部分规定了用玻璃电极法测定地下水pH值的方法。

DZ/T 0064的本部分适用于地下水资源调查、评价、监测和利用等水样中pH值的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 原理

将规定的指示电极和参比电极浸入同一被测溶液中，构成一原电池，其电动势与溶液中氢离子的浓度遵循能斯特公式，通过测量原电池的电动势即可得出溶液的pH值。

4 试剂或材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂。

4.1 纯水，符合GB/T 6682 规定的二级水。

4.2 邻苯二甲酸氢钾标准缓冲溶液：称取10.21 g在105 ℃烘干2 h的邻苯二甲酸氢钾（$KHC_8H_4O_4$），溶于纯水中，并稀释到1 000 mL，此溶液的pH在20 ℃时为4.00。

4.3 混合磷酸盐标准缓冲溶液：称取3.40 g在105 ℃烘干2 h的磷酸二氢钾（KH_2PO_4）和3.55 g磷酸二氢钠（NaH_2PO_4），溶于纯水中，并稀释至1 000 mL。此溶液的pH在20 ℃时为6.88。

4.4 四硼酸钠标准缓冲溶液：称取3.81 g四硼酸钠（$Na_2B_4O_7{\cdot}10H_2O$），溶于纯水中，并稀释至1 000 mL，此溶液的pH在20 ℃时为9.22。

配制上述缓冲溶液所用水均为新煮沸并放冷的纯水。配成的溶液应储存在聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶内。此类溶液可以稳定2个月。以上三种缓冲溶液的pH随温度而稍有变化，见表1。

表1　标准缓冲溶液在不同温度时的 pH

温度/℃	标准缓冲溶液的 pH		
	邻苯二甲酸氢钾缓冲溶液	混合磷酸盐缓冲溶液	四硼酸钠缓冲溶液
0	4.00	6.98	9.46
5	4.00	6.95	9.40
10	4.00	6.92	9.33
15	4.00	6.90	9.28
20	4.00	6.88	9.22
25	4.01	6.86	9.18
30	4.02	6.85	9.14
35	4.02	6.84	9.10
40	4.04	6.84	9.07

5　仪器设备

5.1　精密酸度计：测量范围为 0～14；读数精度≤0.02。

5.2　电极：玻璃电极和饱和甘汞电极，或复合电极。

5.3　温度计：0 ℃～50 ℃，精确至±0.1 ℃。

6　试验步骤

6.1　玻璃电极在使用前应放入纯水中浸泡 24 h 以上。

6.2　pH 计校正：仪器开启半小时后，按仪器使用说明书操作，进行调零、温度补偿以及满刻度校正等工作。

6.3　pH 定位：选用一种与被测水样 pH 接近的标准缓冲溶液，重复定位 1 次～2 次，当水样 pH<7.0 时，使用邻苯二甲酸氢钾缓冲溶液（4.2）定位，以混合磷酸盐标准缓冲溶液（4.3）或四硼酸钠标准缓冲溶液（4.4）复定位；水样 pH>7.0 时，则用四硼酸钠标准缓冲溶液（4.4）定位，以邻苯二甲酸氢钾标准缓冲溶液（4.2）或混合磷酸盐标准缓冲溶液（4.3）复定位。

6.4　用洗瓶以纯水缓缓淋洗电极数次，再以水样淋洗 6 次～8 次，然后插入水样中，待读数稳定后直接从仪器上读出 pH 值。

7　精密度和准确度

同一实验室测定 pH 值分别为 4.00、6.89、7.44、9.25 的标准缓冲溶液（17.5 ℃），其相对标准偏差分别为 0.12%、0.07%、0.06%、0.06%。

8　质量保证和控制

每一批次试样在10个以下，插入1～2个标准物质；10个以上插入2个或2个以上标准物质进行准确度的控制，实际测得的pH值与标准值的误差应小于0.2pH单位。

附 录 A
（资料性附录）
标准的有关说明

A.1 水的 pH 大小，主要决定于水中 CO_2、HCO_3^-或 CO_3^{2-}的含量，由于它们极易受温度、压强的影响，故 pH 最好在采样现场测定。

A.2 用两种标准缓冲溶液进行定位时，将温度补偿旋钮调至标准缓冲溶液的温度处，若测得的斜率值在 90%～100%范围内，则电极使用状态正常。如果酸度计不具备斜率系数调节功能，可用两种标准溶液互相校准，其 pH 值误差不得大于 0.1（如斜率值小于 90%或 pH 值误差大于 0.1，则该电极应清洗或更换）。

A.3 pH 玻璃电极在使用前，应在纯水中活化 24 h 以上。经常使用时，电极应浸泡在纯水中。较长时间不用，可洗净后，放电极盒内保存。由于玻璃球泡部分非常薄，在使用和保存时，切勿与硬物相碰或用手触摸。

A.4 饱和甘汞电极在使用时，要拔去侧面的胶塞，以防止产生扩散电位，影响测定结果。电极内的氯化钾溶液中不能有气泡，以防止断路。氯化钾溶液应保持饱和状态和一定的液面高度，当室温升高时，甘汞电极内的饱和氯化钾溶液可能由饱和状态变为不饱和状态，故电极内应保持一定量氯化钾晶体。

A.5 测定时如发现读数不稳，除检查仪器外，还应检查电极。首先检查甘汞电极内部是否有气泡，再检查电极端部砂心毛细管是否堵塞，用滤纸贴在电极头上，如有溶液渗出，表明毛细管未被阻塞。如上述检查无问题，则可用盐酸溶液[c(HCl)=0.1 mol/L]浸洗玻璃电极，用纯水洗净后再测。如仍不稳定，则需更换电极。

A.6 复合电极的使用应注意：

（a） 使用时电极下端的保护帽应取下，取下后应避免电极的敏感玻璃泡与硬物接触，以防止电极失效，使用完后应将电极保护帽套上，帽内应放少量外参比补充液 3 mol/L 氯化钾溶液，以保持电极球泡的湿润。

（b） 使用前发现保护帽中补充液干枯，应在 3 mol/L 氯化钾溶液中浸泡数小时，以保证电极使用性能。

（c） 使用时电极上端小孔的橡皮塞必须拔出，以防止产生扩散电位，影响测定结果。3 mol/L 氯化钾溶液，可以从小孔加入，电极不使用时，应将橡皮塞塞入，以防止补充液干枯。

（d） 应避免长期浸在蒸馏水、蛋白质溶液和酸性氟化物溶液中，避免与有机硅油接触。

（e） 经长期使用后，如发现斜率有所降低，可将电极下端浸泡在氢氟酸溶液（4%）中 3 s～5 s，用蒸馏水洗净，在 0.1 mol/L 盐酸溶液中浸泡，使之活化。

（f） 被测溶液中如含有易污染敏感球泡或堵塞液接界的物质而使电极钝化，会出现斜率降低，发生这种现象应根据污染物质的性质，选择适当溶液清洗，使电极复新。部分污染物质及其对应的清洗剂见表 A.1。

表 A.1 部分污染物质及其对应的清洗剂

污染物	清洗剂
无机金属氧化物	低于 1 mol/L 稀酸
有机油脂类物质	稀洗涤剂（弱碱性）
树脂高分子物质	酒精、丙酮、乙醚
蛋白质血球沉淀物	胃蛋白酶溶液（50 g/L）与 0.1 mol/L 盐酸溶液混合
颜料类物质	稀漂白液、过氧化氢

（g） 电极不能用四氯化碳、三氯乙烯、四氢呋喃等能溶解聚碳酸树脂的清洗液清洗，因为电极外壳是用聚碳酸树脂制成的，其溶解后极易污染敏感玻璃球泡，从而使电极失效。同样也不能用复合电极去测上述溶液。

A.7 pH 大于 9 的溶液，应使用高碱玻璃电极测定 pH。