



中华人民共和国国家标准

GB/T 6904—XXXX

代替 GB/T 6904—2008

工业循环冷却水及锅炉用水中 pH 的测定

Determination of pH in water for industrial circulating cooling system and boiler

（征求意见稿）

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX—XX—XX 发布

XXXX—XX—XX 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件代替GB/T 6904—2008《工业循环冷却水及锅炉用水中pH的测定》，与GB/T 6904—2008相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- 增加了“锅炉用水”的定义（见3.1）；
- 更改了酸度计的要求（见6.1，2008年版的5.1）；
- 更改了“玻璃指示电极”的要求（见6.2，2008年版的5.2）；
- 更改了“饱和甘汞参比电极”的要求（见6.3，2008年版的5.3）；
- 更改了“复合电极”的要求（见6.4，2008年版的5.4）；
- 增加了“温度计（温度测量探头）”的要求（见6.5）；
- 增加了“样品容器”的要求（见6.6）；
- 增加了pH测定的“一般要求”（见第7章）；
- 更改了试验步骤（见第8章，2008年版的第6章）；
- 更改了结果报告（见第9章，2008年版的第7章）；
- 增加了“电极的预处理和保养”（见附录A）；
- 更改了“不同温度下各标准缓冲溶液对应的 pH 值”（见附录B，2008年版的表1）。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国化学标准化技术委员会（SAC/TC63）归口。

本文件起草单位：。

本文件主要起草人：。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

- GB/T 15893.2-1995；GB/T 6904.1-1986；GB/T 6904.3-1986。
- GB/T 6904-2008；
- 本次为第二次修订。

工业循环冷却水及锅炉用水中 pH 的测定

1 范围

本文件描述了工业循环冷却水及锅炉用水中pH的测定方法。

本文件适用于工业循环冷却水及锅炉用水中pH在0~14范围内的测定，本文件还适用于天然水、污水的pH值的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 6907 锅炉用水和冷却水分析方法 水样的采集方法

GB/T 27501—2011 pH值测定用缓冲溶液制备方法

DL/T 1201 发电厂低电导率水pH在线测量方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

锅炉用水 water for boiler

根据部位和作用不同，分为原水、补给水（包括软化水、除盐水、蒸馏水）、回水（凝结水）、给水、炉水（锅水）、排污水等。

4 原理

将指示电极和参比电极浸入同一被测溶液中，成一原电池，其电动势与溶液的 pH 值有关。通过测量原电池的电动势即可得出溶液的 pH 值。

5 试剂和材料

本文件所用试剂和水，除非另有规定，应使用分析纯试剂和符合GB/T 6682—2008三级水的规定。试验中所需制剂及制品，在没有特殊注明时，按GB/T 603之规定制备。

5.1 无二氧化碳的水。

5.2 草酸盐标准缓冲溶液： $c[\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] = 0.05\text{mol/L}$ 。按 GB/T 27501-2011，5.3.2 a)之规定制备。

5.3 酒石酸盐标准缓冲溶液：饱和溶液。按 GB/T 27501-2011，5.3.2 b)之规定制备。

- 5.4 苯二甲酸盐标准缓冲溶液： $c(\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{HCO}_2\text{K})=0.05\text{mol/L}$ 。按 GB/T 27501-2011，5.3.2 c)之规定制备。
- 5.5 磷酸盐标准缓冲溶液： $c(\text{KH}_2\text{PO}_4)=0.025\text{mol/L}$; $c(\text{Na}_2\text{HPO}_4)=0.025\text{mol/L}$ 。按 GB/T 27501-2011，5.3.2 d)之规定制备。
- 5.6 硼酸盐标准缓冲溶液： $c(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})=0.01\text{mol/L}$ 。按 GB/T 27501-2011，5.3.2 e)之规定制备。
- 5.7 氢氧化钙标准缓冲溶液：饱和溶液。按 GB/T 27501-2011，5.3.2 f)之规定制备。

注：也可购买市售的 pH 标准缓冲溶液，这些缓冲溶液的 pH 值通常接近 4、7 和 10，具体的 pH 值和使用温度由特定标准缓冲溶液的供应商提供，并按照说明书使用。不同温度时各标准缓冲溶液的 pH_s 值见附录 A。

6 仪器设备

- 6.1 酸度计：具有温度补偿功能，pH 测定范围为 0~14，分度值不大于 0.02pH 单位。
- 6.2 玻璃指示电极。
- 6.3 饱和甘汞参比电极。
- 6.4 复合电极：可代替玻璃指示电极和饱和甘汞参比电极使用。
- 6.5 温度计（温度测量探头）：0℃~100℃，精确至±0.1℃。
- 6.6 样品容器：烧杯、聚乙烯瓶或 pH 测量流通池。

注：电极的预处理和保养见附录 B。

7 一般要求

- 7.1 按照 GB/T 6907 对样品进行采集。样品测定前，应对酸度计用标准缓冲溶液进行核查或校准。
- 7.2 酸度计每周应至少校准一次。发生以下情形应重新进行校准：
- 电极更换、再生处理后以及电极使用不正常时；
 - 核查时不满足 8.2.2 条的要求。
- 7.3 低电导率（电导率 $<20\ \mu\text{S/cm}$ ）除盐水、电站锅炉给水或凝结水等样品测定时，应选择纯水电极，并使用流通池或小口容器作为样品容器；也可按照 DL/T 1201 的规定进行在线 pH 测量。
- 7.4 电解质高（盐度大于 5‰）的样品测定时，应选择适用于高离子强度的 pH 电极测定。
- 7.5 具有挥发性的样品测定时，应选用可密封的样品容器，打开密封盖后应立即测定 pH 值。
- 7.6 使用过的标准缓冲溶液不允许倒回原瓶中再次使用。

8 试验步骤

8.1 试验前准备

打开酸度计，按说明书进行预热。

8.2 校准

8.2.1 pH 标准缓冲溶液选择

一般情况下，采用两点校准法，根据样品的 pH 值大小选择两个合适的 pH 标准缓冲溶液，两个溶液的 pH 值相差约 3 个 pH 单位。样品 pH 值宜在两个溶液的 pH 值范围之间，若超出范围，样品 pH 值至少与其中一个 pH 标准缓冲溶液 pH 值之差不大于 2 个 pH 单位。

也可采用多点校准法，根据待测样品的 pH 值选择合适的 pH 标准缓冲溶液。

8.2.2 校准步骤

8.2.2.1 两点校准法

选择进入校准模式，调节酸度计温度至所测样品实际温度值，若仪器具有温度自动补偿功能，无需调节温度，按以下步骤进行校准：

——用水冲洗电极干净后，用滤纸将电极表面水分轻轻吸干，将电极浸入第一个pH标准缓冲溶液中，缓慢搅拌，避免产生气泡，待读数稳定后，调节仪器示值与pH标准缓冲溶液当前温度下的 pH 值一致；

——再次用水冲洗电极干净后，用滤纸将电极表面水分轻轻吸干，将电极浸入第二个pH标准缓冲溶液中，缓慢搅拌，避免产生气泡，待读数稳定后，再次调节仪器示值与pH标准缓冲溶液当前温度下的 pH 值一致；

——重复操作上述步骤，直至仪器示值与 pH 标准缓冲溶液的 pH 值之差不大于 0.02pH 单位。

8.2.2.2 多点校准法

按照仪器说明书进行操作，采用 pH 值相近（pH值之差不大于 3 个 pH 单位）的两个pH标准缓冲溶液核查（样品 pH 值宜在两个pH标准缓冲溶液 pH 值范围之间，若超出范围，样品 pH 值与其中一个标准缓冲溶液pH 值之差不大于 2 个 pH 单位。），待读数稳定后，仪器示值与pH标准缓冲溶液的 pH 值之差应不大于0.02pH 单位，否则应重新校准。

8.3 样品测定

用水冲洗电极干净后，用滤纸将电极表面水分轻轻吸干，也可用待测样品冲洗电极，然后将电极浸入样品，摇匀，待读数稳定后，记录 pH 值。每个样品测定后用水冲洗电极。

采用流通池测量时，应调节样品流速，排除气泡等影响，避免样品直冲电极球泡，待读数稳定后，记录pH值。

9 结果报告

9.1 手动温度补偿的酸度计样品测定结果（仪器示值）为样品实际温度下的 pH 值，自动温度补偿的酸度计样品测定开了温度补偿时样品测定结果（仪器示值）为设定温度下的 pH 值，否则为样品实际温度下的 pH 值。

9.2 测定规定温度下样品 pH 时，应对样品进行恒温操作或者采用具有温度补偿功能的酸度计。

9.3 报告被测样品的温度应精确到 0.1℃。

9.4 报告被测样品的 pH 值时应精确到 0.05pH 单位。

10 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。平行测定结果的绝对差值不大于0.1 pH单位。

附 录 A
(资料性)
不同温度下各标准缓冲溶液对应的 pH 值

不同温度下各标准缓冲溶液对应的pH 值见表 A. 1。

表 A.1

温度 ℃	草酸盐标准缓冲溶液	苯二甲酸盐标准缓冲溶液	酒石酸盐标准缓冲溶液	磷酸盐标准缓冲溶液	硼酸盐标准缓冲溶液	氢氧化钙标准缓冲溶液
0	1.668	—	4.006	6.981	9.458	13.416
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	—

附 录 B
(资料性)
电极的预处理和保养

B.1 玻璃指示电极的预处理和保养

使用前需在水中浸泡24h以上，使用后需立即清洗并浸于水中保存。若玻璃电极表面污染，可先用肥皂或洗涤剂洗，然后用水淋洗几次，再浸入盐酸溶液(1+9)中，以除去污物。最后用水洗净，浸入水中备用。

B.2 饱和甘汞参比电极的预处理和保养

使用时拔出电极上端小孔的橡皮塞，以防止产生扩散电位影响测定结果。电极内氯化钾溶液中不能有气泡，以防止断路。溶液中需要保持有少许氯化钾晶体，以保证氯化钾溶液的饱和。注意电极液络部不被沾污或堵塞，并保持液络部适当的渗出流速。

B.3 复合电极的预处理和保养

按仪器使用说明书保存电极。

B.4 电极使用过程中的注意事项

B.4.1 冲洗电极后用干净滤纸将电极底部水滴轻轻地吸干，注意勿用滤纸去擦电极，以免电极带静电，导致读数不稳定。

B.4.2 补充甘汞电极填充液至填充孔下1cm左右处，轻轻晃动消除内部气泡。