

水之氫離子濃度指數（pH 值）測定方法－電極法

中華民國108年1月22日環署授檢字第1080000393號公告
自中華民國108年5月15日生效
NIEA W424.53A

一、方法概要

利用玻璃電極及參考電極測定樣品之電位，可得知氫離子活性，而以氫離子濃度指數（pH 值）表示。

二、適用範圍

本方法適用於飲用水、地面水體、地下水體、放流水、廢（污）水及其他水性液體之 pH 值測定。

三、干擾

- （一）樣品之 pH 值太高或太低均容易造成測定值的誤差，當樣品的 pH 值大於 10 時，測定值容易偏低，可用低鈉誤差 (Low-sodium error) 電極來降低誤差。樣品之 pH 值小於 1 時，測定值容易偏高。
- （二）溫度對 pH 測定之影響：pH 計之電極電位輸出隨溫度而改變，可由溫度補償裝置校正；水解離常數及電解質之離子平衡隨溫度而異，樣品 pH 值因而改變，故測定時應同時記錄水溫。
- （三）當電極被雜質披覆時，將造成測定誤差。如電極被油脂類物質披覆而不易沖洗掉，可以使用：
 - 1. 超音波洗淨機洗淨。
 - 2. 用清潔劑洗淨後以試劑水沖洗數次，再將電極底部三分之一部分浸泡於 1：10 鹽酸溶液中，最後用試劑水完全潤溼。
 - 3. 依製造廠商之說明清洗。

四、設備與材料

- （一）pH 測定儀：具有自動溫度或手動溫度補償功能，可讀至 0.01 pH 單位。
- （二）pH 測定儀之電極可使用下列任一種（電極應依照儀器操作手冊之說明進行保存及維護）：
 - 1. 分離式電極：

(1) 玻璃電極：指示用電極。

(2) 參考電極：銀—氯化銀或其他具有固定電位差之參考電極。

(3) 溫度補償探棒：熱電阻、熱電偶或其它電子式溫度探棒，用以測量溶液溫度以補償因溫度不同而產生的電位差變化。

2. 組合式電極 (Combination electrodes)：由玻璃電極、參考電極及(或)溫度補償探棒組合而成，使用較為方便。

(三) 標準溫度計：刻度 0.1°C ，校正溫度探棒，使用於自動溫度補償 pH 測定儀。

(四) 一般溫度計：刻度不可大於 0.5°C ，測定樣品溫度，使用於手動溫度補償 pH 測定儀。

(五) 分析天平，可精稱至 0.1 mg 。

(六) 攪拌器：使用具鐵氟龍被覆磁石之電磁攪拌器或具塑膠被覆葉片之機械攪拌器。

五、試劑

(一) 試劑水：比電阻值 $\geq 1\text{ M}\Omega\text{-cm}$ 。

(二) 標準緩衝溶液：使用市售之商品溶液或以標準級（由美國國家標準與技術局 (NIST) 或對等單位取得）之緩衝鹽類依表一自行配製。市售之標準緩衝溶液須有追溯至國家標準或同等級以上之證明文件（如 Certificate of Analysis），容器上標示之保存期限為未開封下之最長期限，開封後應標示開封日期並另訂定適當之使用期限；自行配製之標準緩衝溶液，須與具有能追溯至國家標準或同等級以上之標準溶液比較並確認其效能。

(三) 工作緩衝溶液：由標準緩衝溶液分裝之緩衝溶液，應標示分裝日期及使用期限（不得超過 7 天）。

六、採樣與保存

(一) 採樣時水樣可使用玻璃瓶或塑膠瓶盛裝，或直接將電極浸入水體中，於現場立刻分析。

(二) 於實驗室內檢測時，樣品依個別方法之規定儘速分析。

七、步驟

(一) pH 測定儀校正

1. 依使用之 pH 測定儀型式及所設定之校正模式選用正確緩衝溶液。
2. 檢查電極狀況是否良好，必要時打開鹽橋封口，再依 pH 測定儀和附屬設備使用手冊規定進行校正。
3. 調整電極在架上的位置，使玻璃電極和參考電極皆浸在樣品中；使用組合式電極時，將玻璃圓頭部分及參考電極之液接介面浸入樣品中，以建立良好的電導接觸。
4. pH 測定儀至少進行二點校正，通常先以 7.0 ± 0.5 之中性緩衝溶液進行零點校正，再以相差 2 至 4 個 pH 單位之酸性或鹼性緩衝溶液進行斜率校正，此二校正點宜涵蓋欲測樣品之 pH 值，若樣品 pH 值無法在校正範圍時，可採以下方式處理：
 - (1) 如 pH 測定儀可進行第三點校正且能涵蓋樣品 pH 值時，則進行三點校正。
 - (2) 如 pH 測定儀只能進行二點校正或可進行三點校正，但無法涵蓋樣品 pH 值時，應使用另一能涵蓋欲測範圍之標準緩衝溶液查核，其測定值與參考值之差應在 0.05 pH 單位以內。
5. 依 pH 測定儀使用之校正參數（註1），記錄：
 - (1) 零點電位 (mV) 或零電位 pH 值。
 - (2) 斜率 (-mV/pH) 或 % 靈敏度。
6. 市售 pH 測定儀，依其功能可分為自動溫度補償及手動溫度補償，其進行步驟如下：
 - (1) 溫度補償：pH 測定儀具自動溫度補償功能時，可直接測定溫度後，自動補償至該溫度下緩衝溶液之 pH 值；溫度探棒須每 3 個月進行校正（同工作溫度計之校正方式），誤差不得大於 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ ，並記錄之。採用手動溫度補償時，則以經校正之溫度計先測定溫度，於設定 pH 測定儀之溫度補償鈕至該溫度後，分別調整零點電位及斜率調整鈕至該溫度下緩衝溶液之 pH 值。
 - (2) 確認：選擇 pH 值在校正範圍內之緩衝溶液進行確認，測值與緩衝溶液在該溫度下之 pH 差值不得大於 ± 0.05 pH 單位。

（二）pH 值測定

1. 檢測每個樣品前，電極必須完全沖洗乾淨。

2. 將電極拭乾後置入樣品中，以攪拌器均勻緩慢攪拌，注意不應產生氣泡，俟穩定後讀取 pH 值並記錄溫度（註2）。

八、結果處理

檢測結果以__℃ 溫度下 pH 值表示。

九、品質管制

- （一）每一樣品均須執行重複分析，兩次測值差異應小於 0.1 pH 單位，並以平均溫度及平均 pH 值出具報告。
- （二）校正參數須符合下列管制範圍：
 1. 零點電位應介於 -25 mV 至 25 mV 之間或零電位 pH 值應介於 6.55 至 7.45 之間。
 2. 斜率應介於 -56 mV/pH 至 -61 mV/pH 之間或 % 靈敏度應介於 95% 至 103% 之間。

十、精密度與準確度

略

十一、參考資料

- （一）American Public Health Association, American Water Works Association & Water Pollution Control Federation. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23rd ed. Method 4500 - H⁺ p.4 - 95 ~ 99, Washington, D.C, USA, 2017.
- （二）U.S. EPA. pH Electrometric Measurement. SW 846 Method 9040C, 2004.
- （三）U.S. EPA. Determination of pH in Drinking Water. Method 150.3, 2017.

註 1：校正參數定義及計算：

- （1）零點電位或零電位 pH 值：溶液 pH 值等於 7.00 時，以 pH 計所測得之電位 (mV) 稱為零點電位，而測得電位 (mV) 為 0 時溶液之 pH 值稱為零電位 pH 值。理論上 pH 值等於 7.00 時電位值為 0 mV，實際上則因電極狀況及溫度而異，故 pH 計須以 pH 值接近 7.00 之緩衝液校正零點。一般 pH 計校正後會顯示零點電位或零電位 pH 值，如無此功能時，可採用緩衝液在校正溫度下之 pH 值、測定電位及求得之斜率值計算。

$$E_0 = mV_T - (pH_T - 7.00) \times S_T$$

$$pH_0 = pH_T - \frac{(mV_T - 0)}{S_T}$$

E_0 ：零點電位 (mV)，記錄至個位數

pH_0 ：零電位 pH 值，記錄至小數點第二位

pH_T ：緩衝液在校正溫度 $T^{\circ}\text{C}$ 下之 pH 值

mV_T ：緩衝液在校正溫度 $T^{\circ}\text{C}$ 下之測定電位

S_T ：校正溫度 $T^{\circ}\text{C}$ 下之斜率 (mV/pH)

- (2) 斜率或 % 靈敏度：斜率為 pH 值改變 1.00 時電位之改變量，此為溫度之函數， 25°C 時理論值為 -59.2 mV/pH，實際上則因電極狀況及溫度而異，故 pH 計須以第二種緩衝液校正斜率並由此補償校正與樣品測定溫度不同所造成之電位差異；% 靈敏度則為電極實際斜率與理論值之 % 比值。一般 pH 計校正後會顯示斜率或 % 靈敏度，如無此功能時，可由已知 pH 值的兩種緩衝液和其測得之電位計算求得校正溫度下之斜率，再轉換為 25°C 值， 25°C 斜率除以理論值 $-59.2 \times 100\%$ 即得 % 靈敏度。

$$S_T = \frac{mV_2 - mV_1}{pH_2 - pH_1}$$

$$S_{25} = \frac{S_T \times (273.15 + 25)}{273.15 + T}$$

$$\% \text{靈敏度} = \frac{-S_{25}}{59.2} \times 100\%$$

S_T ：校正溫度 $T^{\circ}\text{C}$ 下之斜率 (mV/pH)，記錄至小數點第一位

S_{25} ： 25°C 下之斜率 (mV/pH)

mV_1 ：緩衝液一測得之電位 (mV)

mV_2 ：緩衝液二測得之電位 (mV)

pH_1 ：緩衝液一在校正溫度 $T^{\circ}\text{C}$ 下之 pH 值

pH_2 ：緩衝液二在校正溫度 $T^{\circ}\text{C}$ 下之 pH 值

T ：校正溫度 ($^{\circ}\text{C}$)

- (3) 計算實例：某實驗室 pH 計之校正結果為

使用緩衝液：7.00、10.01

校正溫度：20℃

測得電位值：緩衝液 7.00 為 2 mV，緩衝液 10.01 為 -170 mV

則校正參數計算如下：

由緩衝液包裝瓶或 COA 查得在 20℃ 下緩衝液之 pH 值為 7.02 及 10.06。

$$S_T = \frac{mV_2 - mV_1}{pH_2 - pH_1} = \frac{-170 - 2}{10.06 - 7.02} = -56.6 \text{ mV/pH}$$

$$S_{25} = \frac{S_T \times (273.15 + T)}{273.15 + 20} = \frac{-56.6 \times (273.15 + 25)}{273.15 + 20} = -57.5 \text{ mV/pH}$$

$$\% \text{靈敏度} = \frac{-S_{25}}{59.2} \times 100\% = \frac{57.5}{59.2} \times 100\% = 97.3\%$$

$$E_0 = mV_T - (pH_T - 7.00) \times S_T \\ = 2 - (7.02 - 7.00) \times -56.6 = 3 \text{ mV}$$

$$pH_0 = pH_T - \frac{mV_T - 0}{S_T} = 7.02 - \frac{2 - 0}{-56.6} = 7.06$$

註 2：於現場量測時，樣品可使用攪拌器攪拌、手動攪拌 (Manually stirring) 或搖動 (Swirling) 樣品容器，惟需注意電極不能碰觸樣品容器壁，此外，亦可將電極直接浸入水體中，緩慢搖動電極，俟穩定後讀取 pH 值並記錄溫度。

註 3：本方法之廢液依一般無機廢液處理。

表一 pH 標準緩衝溶液配製表

標準緩衝溶液	在25°C 的 pH 值	在25°C 每 1000 mL 水溶液 所需要之化學物重量
主要標準緩衝溶液:		
飽和酒石酸氫鉀緩衝溶液 (potassium hydrogen tartrate)	3.557	> 7 g 無水酒石酸氫鉀 (KHC ₄ H ₄ O ₆) *
檸檬酸二氫鉀緩衝溶液 (potassium dihydrogen citrate)	3.776	11.41 g 無水檸檬酸二氫鉀 (KH ₂ C ₆ H ₅ O ₇)
苯二甲酸鹽緩衝溶液 (potassium hydrogen phthalate)	4.004	10.12 g 無水苯二甲酸氫鉀 (KHC ₈ H ₄ O ₄)
磷酸鹽緩衝溶液 (potassium dihydrogen phosphate + disodium hydrogen phosphate)	6.863	3.387 g 無水磷酸二氫鉀 (KH ₂ PO ₄) + 3.533 g 無水磷 酸氫二鈉 (Na ₂ HPO ₄)**
磷酸鹽緩衝溶液 (potassium dihydrogen phosphate + disodium hydrogen phosphate)	7.415	1.179 g 無水磷酸二氫鉀 (KH ₂ PO ₄) + 4.303g 無水磷酸 氫二鈉 (Na ₂ HPO ₄)**
四硼酸鈉 (硼砂) 緩衝溶液 (sodium borate decahydrate) (borax)	9.183	3.80 g 10分子結晶水四硼酸 鈉 (Na ₂ B ₄ O ₇ · 10 H ₂ O)
碳酸鹽緩衝溶液 sodium bicarbonate + sodium carbonate	10.014	2.092 g 無水碳酸氫鈉 (NaHCO ₃) + 2.640 g 無水碳 酸鈉 (Na ₂ CO ₃)
次要標準緩衝溶液:		
季草酸鉀緩衝溶液 (potassium tetroxalate dihydrate)	1.679	12.61 g 2分子結晶水季草酸 鉀 (KH ₃ C ₄ O ₈ · 2H ₂ O)
飽和氫氧化鈣緩衝溶液 (Calcium hydroxide)	12.454	> 2 g 氫氧化鈣 (Ca(OH) ₂) *

* 剛超過溶解度之量

** 使用剛煮沸 (Freshly boiled) 並經冷卻後之蒸餾水配製即為 (不含二氧化碳)
之配製水

資料來源：同本文參考資料之表 4500-H⁺ : I