

## 2. 存在问题分析

根据 HJ/T354- 20075 水污染源在线监测系统验收技术规范(试行)6 和 HJ/T356- 20075 水污染源在线监测系统数据有效性判别技术规范( 试行)6 中关于质控样考核的相关规定, 如果 pH 值项目也要执行相对误差不大于质控样标称值中值的 10%0 的规定, 存在不合理性, 如表 2:

**表 2 氢离子浓度、pH 值和氢离子浓度变化对应关系表**

| pH 值        | 4       | 7       | 9       |
|-------------|---------|---------|---------|
| + 10% 的允差范围 | 3.6—4.4 | 6.3—7.7 | 8.1—9.9 |

由上表可以看出, 随着 pH 值的增大, 其允差范围也相应加大, 这对 pH 值项目来说是不合理的, 由此中国环境监测总站于 2010 年 8 月制定 5 污染源自动监测设备比对监测技术规范( 试行)6 中, 对质控样考核的要求是: 质控样测定的相对误差不大于质控样标称值中值的 10%(pH 值除外), 即明确将 pH 值项目排除在外。但是, 新的问题又产生了, 即目前针对 pH 值项目的质控样考核, 没有任何国家和省市的技术规范可以采用, 出现技术规范空白。

经询问福州市环境监测站, 其建议采用的 HJ/T354- 20075 水污染源在线监测系统验收技术规范(试行)6 中关于 pH 水质自动分析仪重现性和漂移指标要求 0.1pH 以内的相关内容, 在实践过程中又经不起运营企业和设备提供商的质疑, 造成使用困难。

## 3 设置标准参考值的建议

根据闽侯县环保局与福州闽邮吉星数码科技有限公司签定的 5 闽侯县重点水污染源自动在线监测监控系统委托运营维护服务合同 6 中约定, pH 值项目的验收和比对应执行中华人民共和国环境保护行业标准 HJ/T354- 20075 水污染源在线监测系统验收技术规范( 试行)6、HJ/T355- 20075 水污染源在线监测系统运行与考核技术规范( 试行)6、HJ/T356- 20075 水污染源在线监测系统数据有效性判别技术规范( 试行)6 等相关标准; 同时也要执行福建省环保厅、福建省环境监测中心站、福州市环保局和闽侯县环保局制定的相关技术规范要求。因此, 在当前国家和省市级的相关技术规范出现空白的情况下, 为了保证我县水质自动在线监测 pH 项目的验收和比对工作能够顺利进行, 有必要临时设置相应的参考标准值以供实际工作使用, 待国家或省市级相关技术规范出台后, 在遵照上级的技术规范和标准执行。

表3 pH值项目参考标准值示意表

| [H <sup>+</sup> ] (mol/L) pH= - log <sub>10</sub> [H <sup>+</sup> ] |      |                         | [H <sup>+</sup> ] (mol/L) pH= - log <sub>10</sub> [H <sup>+</sup> ] |      |                         | [H <sup>+</sup> ] (mol/L) pH= - log <sub>10</sub> [H <sup>+</sup> ] |      |                         |
|---|------|-------------------------|---|------|-------------------------|---|------|-------------------------|
| 0.000 02  | 4.70 | - 80%                   | 0.000 000 02  | 7.70 | - 80%                   | 0.000 000 000 2   | 9.70 | - 80%                   |
| 0.000 03  | 4.52 | - 70%                   | 0.000 000 03  | 7.52 | - 70%                   | 0.000 000 000 3   | 9.52 | - 70%                   |
| 0.000 04  | 4.40 | - 60%                   | 0.000 000 04  | 7.40 | - 60%                   | 0.000 000 000 4   | 9.40 | - 60%                   |
| 0.000 05  | 4.30 | 浓度减少 50%, pH 值提高 0.3 pH | 0.000 000 05  | 7.30 | 浓度减少 50%, pH 值提高 0.3pH  | 0.000 000 000 5   | 9.30 | 浓度减少 50%, pH 值提高 0.3pH  |
| 0.000 06  | 4.22 | - 40%                   | 0.000 000 06  | 7.22 | - 40%                   | 0.000 000 000 6   | 9.22 | - 40%                   |
| 0.000 07  | 4.15 | - 30%                   | 0.000 000 07  | 7.15 | - 30%                   | 0.000 000 000 7   | 9.15 | - 30%                   |
| 0.000 08  | 4.10 | - 20%                   | 0.000 000 08  | 7.10 | - 20%                   | 0.000 000 000 8   | 9.10 | - 20%                   |
| 0.000 09  | 4.05 | - 10%                   | 0.000 000 09  | 7.05 | - 10%                   | 0.000 000 000 9   | 9.05 | - 10%                   |
| 0.000 10  | 4.00 |                         | 0.000 000 10  | 7.00 |                         | 0.000 000 001 0   | 9.00 |                         |
| 0.000 11  | 3.96 | + 10%                   | 0.000 000 11  | 6.96 | + 10%                   | 0.000 000 001 1   | 8.96 | + 10%                   |
| 0.000 12  | 3.92 | + 20%                   | 0.000 000 12  | 6.92 | + 20%                   | 0.000 00 000 12   | 8.92 | + 20%                   |
| 0.000 13  | 3.89 | + 30%                   | 0.000 000 13  | 6.89 | + 30%                   | 0.000 000 001 3   | 8.88 | + 30%                   |
| 0.000 14  | 3.85 | + 40%                   | 0.000 000 14  | 6.85 | + 40%                   | 0.000 000 001 4   | 8.05 | + 40%                   |
| 0.000 15  | 3.82 | + 50%                   | 0.000 000 15  | 6.82 | + 50%                   | 0.000 000 001 5   | 8.82 | + 50%                   |
| 0.000 16  | 3.80 | + 60%                   | 0.000 000 16  | 6.80 | + 60%                   | 0.000 000 001 6   | 8.80 | + 60%                   |
| 0.000 17  | 3.77 | + 70%                   | 0.000 000 17  | 6.77 | + 70%                   | 0.000 000 001 7   | 8.77 | + 70%                   |
| 0.000 18  | 3.74 | + 80%                   | 0.000 000 18  | 6.74 | + 80%                   | 0.000 000 001 8   | 8.74 | + 80%                   |
| 0.000 19  | 3.72 | + 90%                   | 0.000 000 19  | 6.72 | + 90%                   | 0.000 000 001 9   | 8.72 | + 90%                   |
| 0.000 20  | 3.70 | 浓度增加 1 倍, pH 值降低 0.3 pH | 0.000 000 20  | 6.70 | 浓度增加 1 倍, pH 值降低 0.3 pH | 0.000 000 002 0   | 8.70 | 浓度增加 1 倍, pH 值降低 0.3 pH |

根据 pH 值是水中氢离子浓度的负对数的定义, 从表 3 中我们可以发现, 无论 pH 值是 4 或 7 或 9, 只要水中氢离子浓度减少 30%, pH 值就相应增加 0.15pH; 浓度减少 50%, pH 值就相应增加 0.3pH。相反, 只要水中氢离子浓度增加 40%, pH 值就相应减少 0.15pH; 浓度增加 1 倍, pH 值就相应减少 0.3pH。另外, 由于对 pH 值项目进行质控考核所使用的标准物质, 实际上是一种 pH 值较稳定的缓冲溶液, 在测试使用过程中具备一定的缓冲能力, 即水中氢离子的浓度变化应该不会太大。

因此, 建议设置的参考标准值范围也不应太宽。经过对 pH 值项目现场测试过程中的自动在线分析仪器重现性和漂移指标( 0.1pH)、实际水样比对试验验收指标( 0.5pH)、pH 标准物质溶液的酸碱缓冲能力及 pH 值是水中氢离子浓度的负对数的量值表象特性等多种因素进行综合考量后, 建议拟临时设置的 pH 值项目质控样考核的允许误差范围为 0.15pH~ 0.3pH 之间较为合理。该临时设置参考标准的有效期限为, 至国家或省市环保部门出台相应技术规范 and 标准后, 即行失效。