

中 华 人 民 共 和 国

国家计量检定规程

船 用 pH 计

JJG 390—85

国家计量局

北 京

目 录

一 概述	(1)
二 技术要求	(1)
三 检定条件	(3)
(一) 检定用设备	(3)
(二) 检定环境条件	(3)
四 检定项目	(3)
五 检定方法	(4)
六 检定结果处理和检定周期	(10)
附录 1 标准缓冲溶液的配制与保存	(11)
附录 2 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ 的 $K = 2.30259RT/F$ 值	(14)
附录 3 pH-mV 关系换算公式	(15)
附录 4 检定记录格式	(16)
附录 5 检定证书格式	(20)

本规程主要起草人：

马传芳（国家海洋局标准计量中心）

船用 pH 计检定规程

本规程适用于新制造、使用中和修理后的船用 pH 计（以下简称仪器）的检定。

一 概 述

船用 pH 计是一种主要在船上实验室内使用的、测量海水 pH 值的仪器。该仪器主要由测量电极和指示器两部分组成，而指示器（以下简称电计）则由阻抗转换器、放大器、功能调节器和显示器等四部分组成。仪器首先利用电极将海水中非电量的氢离子活度转换为电位，然后由阻抗转换器把高内阻的直流讯号转换为低内阻的直流讯号，再经直流放大器放大，并利用 pH 标准缓冲溶液调节功能调节器校准仪器后，直接由显示装置将被测海水的 pH 值显示出来。

由于该仪器在结构设计上采取了防潮、防振、防腐蚀、防霉菌以及抗摇摆等特殊措施，因此，仪器可以在船舶摇摆、盐雾潮湿的海上条件下，进行正常工作和精确测量。

二 技术要求

- 1 仪器的外壳、面板和零部件表面的漆层、镀层等应色泽均匀、光滑牢固，不得有明显的擦伤、锈蚀、漏底、裂纹，以及起泡现象。
- 2 仪器的面板和度盘上的标度、符号、文字等应清晰、耐久。仪器的箱盖应装有铭牌。
- 3 仪器的外观应有下列标志：
 - 3.1 制造厂名和商标；
 - 3.2 仪器的名称及型号；
 - 3.3 仪器的制造编号；
 - 3.4 仪器的制造日期。
- 4 仪器的各调节器应能正常调节，各紧固件不得有松动现象。
- 5 与电计配套使用的电极应符合以下要求：

5.1 玻璃电极应无裂纹，内参比电极应浸入内充溶液中，电极插头应清洁、干燥。

5.2 甘汞电极的内充溶液应充满容积的三分之二以上，并有少量未溶解的电解质。盐桥孔隙内无吸附固体杂质。电解质溶液应有可觉察的渗出。

6 仪器的主要技术指标如表1所示：

表1 仪器的主要技术指标

项 目	指 标	仪器型号	
		HSD-1型 (电位差计式)	HSC 1-2 A型 (数字式)
仪器的分度值 (或显示单位)		pH: 0.005 mV: 1	pH: 0.01 mV: 1
仪器的测量范围		pH: 0~11 mV: 0~2200	pH: 0~14 mV: 0~1999
仪器温度补偿范围 (°C)		5~45	5~45
电 计	示值基本误差	pH: ≤ 0.005 mV: ≤ 1	pH: ≤ 0.01 mV: ≤ 1
	输入阻抗 (Ω)	$\geq 5 \times 10^{11}$	$\geq 5 \times 10^{11}$
	输入电流 (A)	$\leq 6 \times 10^{-12}$	$\leq 1 \times 10^{-11}$
	温度补偿器误差 (pH)	≤ 0.01	≤ 0.01
配 套	示值重复性	pH: 0.002 mV: 0.3	pH: 0.01 mV: 1
	示值基本误差 (pH) (测量范围 pH3~10)	≤ 0.01	≤ 0.02
	示值重复性 (pH) (pH<10)	0.003	0.02

三 检定条件

(一) 检定用设备

7 仪器设备

7.1 准确度不低于0.02级的直流电位差计(或标准电位发生器)一台,以及检流计、标准电池、干电池或蓄电池等附属装置。

7.2 $1000\text{M}\Omega \pm 10\%$ 电阻器一个,并有严格屏蔽,或相同阻值的专用pH高阻测试器一个。

7.3 换向开关、短接开关各一个。

7.4 高绝缘输出接头、屏蔽导线等。

8 标准物质

检定仪器的标准pH缓冲溶液,采用由中国计量科学院标定、发放的pH标准物质配制。其配制和保存方法,以及在不同温度时的pH值见附录1。

检定HSD-1型仪器,应使用一级pH标准物质。检定HSCl-2A型仪器,应使用二级pH标准物质。

(二) 检定环境条件

9 室温: HSD-1型仪器为 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 、HSCl-2A型仪器为 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 。

10 相对湿度: $> 80\%$ 。

11 干扰因素: 除地球磁场外,无其它显著磁场影响。

12 几种标准缓冲溶液的温差和温度变化: $\leq 0.2^\circ\text{C}$ 。

四 检定项目

13 外观

14 电计示值基本误差

14.1 pH示值

14.2 毫伏示值

15 电计的输入阻抗

16 电计的输入电流

17 电计的温度补偿器误差

18 电计的示值重复性

18.1 pH 示值

18.2 毫伏示值

19 仪器配套示值基本误差

20 仪器配套示值重复性

注：使用中和修理后的仪器，外观只检定4条和5条。

五 检定方法

21 外观

· 仪器的外观，用目力观察，应符合本规程1条至5条的要求。

22 电计示值基本误差

22.1 pH 示值

22.1.1 检定点

pH 示值检定点为：0.01、0.02、……、0.09、0.1、0.2、……

0.9、1、2、……、 $\text{pH}_{\text{固定}}$ 。

22.1.2 检定程序

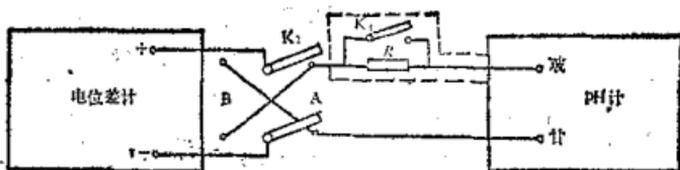


图 1 仪器检定线路图

(1) 按图 1 接好线路，其中 K_1 短路。

(2) 将电计温度补偿器置于中间 (25°C) 位置，将“pH-mV”选择开关置于“pH”挡，按操作规则，调准电计零点。

(3) 调节电位差计，使其输出讯号为零，输入电计，调节电计“定位”旋钮，使电计示值为 7。

(4) 由电位差计分别输入与 22.1.1 项中各 pH 检定点相应的

表 2 输入电位与相应的 pH 值 (25°C)

理论值 (pH)	8 (6)	9 (5)	10 (4)	11 (3)	12 (2)	13 (1)	14 (0)
输入电位 (mV)	59.157 (-59.157)	118.314 (-118.314)	177.471 (-177.471)	236.628 (-236.628)	295.785 (-295.785)	354.942 (-354.942)	414.099 (-414.099)

表 3 输入电位与相应的 pH 值 (25°C)

理论值 (pH)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
输入电位 (mV)	-408.183	-402.268	-396.352	-390.436	-384.521	-378.605	-372.689	-366.773	-360.858
理论值 (pH)	0.01	0.02	0.03	0.04	0.04	0.06	0.07	0.08	0.09
输入电位 (mV)	-413.507	-412.916	-412.324	-411.734	-411.141	-410.550	-409.958	-409.366	-408.775

表 4 不同温度下相当于 3pH 单位的电位值

温度 (°C)	5	10	15	20	25	30	35	40	45
电位 (mV)	165.567	168.543	171.519	174.495	177.471	180.447	183.423	186.399	189.378

电位值(见表2、表3),按仪器操作规则分别测量,并记录电计读数。

该项具体操作可按下述程序进行:

a. 首先将 K_2 置于位置A(或B), K_1 处于短路状态。调节电位差计,输入电计一电位,测量并记录电计读数。

b. 然后立即将 K_2 置于位置B(或A),测量并记录电计读数。

c. 按 $\text{pH}_s \sim \text{pH}_{\text{检}}$ (或 $\text{pH}_{\text{检}} \sim \text{pH}_s$)的顺序,每间隔1pH逐点检测。

d. 仍将 K_2 置于位置B,由电位差计输入与其余各pH检定点相应的电位值,测量并记录。

e. 按a~d的程序测量二次(其中,按电位输入增加和输入减少的方式各做一次),取二次读数的平均值作为电计示值($\overline{\text{pH}_s}$)。

(5) 分别计算电计示值与输入电位相应的理论pH值($\text{pH}_{\text{理}}$)之差(ΔpH):

$$\Delta\text{pH} = \overline{\text{pH}_s} - \text{pH}_{\text{理}} \quad (17)$$

其结果的绝对值均应不超过表1的规定。

22.2 毫伏示值

22.2.1 检定点

毫伏示值检定点为: ± 1 、 ± 2 、……、 ± 9 、 ± 10 、 ± 20 、……、 ± 90 、 ± 100 、 ± 200 、……、 $\pm \text{mV}_{\text{满}}$ 。

22.2.2 检定程序

(1) 按图1接好线路,其中 K_1 短路。

(2) 将电计“pH-mV”选择开关置于mV挡,按操作规则调节电计零点。

(3) 调节电位差计,使其输出讯号为零,输入电计,进一步校准电计零点。

(4) 由电位差计分别输入22.2.1项中各检定点的电位值,按操作规则,测量并记录电计读数。

该项具体操作可按下述程序进行:

a. 首先将 K_2 置于位置 A (或 B), K_1 处于短路状态。调节电位差计, 输入电计一电位, 测量并记录电计读数。

b. 然后, 立即将 K_2 置于位置 B (或 A), 输入电计相同的电位, 测量并记录电计读数。

c. 由电位差计分别输入 22.2.1 项中各检定点的电位值, 按 a、b 所述方法逐点检测。

d. 按 a~c 的程序测量二次 (其中, 按输入增加和输入减少的方式各做一次), 取二次读数的平均值作为电计示值 (\overline{mV}_x)。

(5) 分别计算电计示值与相应输入值 (mV_x) 之差 (ΔmV):

$$\Delta mV = \overline{mV}_x - mV_x \quad (2)$$

其结果的绝对值均应不超过表 1 的规定。

23 电计的输入阻抗

23.1 按图 1 接好线路, 其中 K_2 置于位置 A。

23.2 按 22.2.2 项的第(2)步进行。

23.3 首先将 K_1 短路, 由电位差计输入零电位, 使电计显示为零, 然后输入电计 1500mV 的电位, 测量并记录电计读数 (E_1)。

23.4 再将 K_1 开路, 由电位差计输入零电位, 使电计显示为零, 然后输入电计相同的电位值 (1500mV), 测量并记录电计读数 (E_2)。

23.5 按 23.1~23.4 款的程序测量三次, 取 E_1 和 E_2 的三次平均值为电计示值, 按下式计算电计的输入阻抗 (R_i):

$$R_i = \frac{\overline{E}_2}{\overline{E}_1 - \overline{E}_2} \cdot R \quad (3)$$

式中: R ——电计输入端串接的高阻 (Ω)。

23.6 再将 K_2 置于位置 B, 按上述相同的程序测量并计算电计的输入阻抗 (R'_i)。

其结果, R_i 和 R'_i 均应符合表 1 的规定。

24 电计的输入电流

24.1 按 23.1 和 23.2 款进行。

24.2 首先将 K_1 短路, 由电位差计输入电计零电位, 调节电计,

使电计显示为零。

24.3 然后将 K_1 开路，调节电位差计，使电计读数仍为零，记录电位差计的改变量 (ΔE) 。

24.4 按 24.1~24.3 款的程序测量三次，取 ΔE 的三次平均值作为电位差计的改变量 $(\overline{\Delta E})$ ，按下式计算电计的输入电流 (I) ：

$$I = \frac{\overline{\Delta E}}{R} \times 10^{-3} \quad (4)$$

其结果应符合表 1 的规定。

25 电计的温度补偿器误差

25.1 检定点

在温度补偿范围内，每间隔 5°C 检定一点。

25.2 检定程序

25.2.1 按图 1 接好线路，其中 K_1 短路， K_2 置于位置 A。

25.2.2 按 22.1.2 项的第 (2) 步、第 (3) 步进行。

25.2.3 分别将温度补偿器置于 25.1 款中规定的各检定点的位置，由电位差计分别输入电计各检定点温度下，相当于 3pH 单位的电位值，分别测量并记录电计读数。

25.2.4 按 25.2.1~25.2.3 项的程序测量三次，分别取三次平均值为电计示值 $(\text{pH}_{\text{示}})$ 。

25.2.5 分别计算电计示值与理论值 $(\text{pH}_{\text{理}} = 10)$ 之差 (ΔpH) 。

$$\Delta\text{pH} = \overline{\text{pH}_{\text{示}}} - 10 \quad (5)$$

其结果的绝对值均应不超过表 1 的规定。

26 电计示值重复性

26.1 pH 示值

26.1.1 按图 1 接好线路，其中 K_1 开路。

26.1.2 按 22.1.2 项的第 (2) 步、第 (3) 步进行。

26.1.3 首先将 K_2 置于位置 A，由电位差计输入相应于 25°C 温度下，相当于 3 个 pH 单位的电位值 (177.471mV)，测量并记录电计读数。

26.1.4 然后将 K_2 置于位置 B，由电位差计输入相同的电位值，

测量并记录电计读数。

26.1.5 按上述程序测量六次，然后按下式分别（输入正电位和输入负电位）计算电计示值的标准偏差：

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (6)$$

式中： σ ——电计示值的标准偏差（pH 或 mV）；
 x_i ——电计示值（pH 或 mV）， $i=1, 2, 3, 4, 5, 6$ ；
 \bar{x} ——电计示值的 n 次平均值（pH 或 mV）；
 n ——测量次数，此处 n 等于 6。

其结果均应不超过表 1 的规定。

26.2 毫伏示值

26.2.1 按第 26.1.1 条进行。

26.2.2 按第 22.2.2 项的第 (2)、第 (3) 步进行。

26.2.3 按第 26.1.3 项至第 26.1.5 项进行。

27 仪器配套示值基本误差

选用附录 1 表 1 中的 pH_s 值在 3~10 范围内的 3~5 种标准缓冲溶液，按操作规则，仪器用一种标准缓冲溶液校准后，测量另一种与校准溶液相差不超过 3pH 单位的标准缓冲溶液。如此“校准”，“测量”三次，取三次平均值为仪器示值，该值与被测溶液在测量温度下的标准 pH_s 值（见附录 1 表 2）之差的绝对值均应符合表 1 的规定。

28 仪器配套示值重复性

28.1 按操作规则，仪器用一种标准缓冲溶液校准后，测量另一种标准溶液。每次测量读数后，需重新调节仪器零点，如此测量六次，并记录每次测得值。

28.2 按公式 (6) 计算单次测得值的标准偏差，其结果均应符合表 1 的规定。

六 检定结果处理和检定周期

29 检定结果处理

29.1 新制造的仪器，经检定符合本规程规定的，为合格仪器，发给检定证书；经检定不符合本规程规定的，为不合格仪器，发给检定通知书。

29.2 使用中和修理后的仪器，经检定电计合格而配套不合格者，仍视为合格仪器，但应在检定证书上注明：电计合格。

30 检定周期

船用 pH 计检定周期为一年。

附录 1

标准缓冲溶液的配制与保存

一 标准缓冲溶液的配制

1 标准缓冲溶液有七种，它们的组成和配制 1L 溶液所需的质量，列于表 1。

2 配制标准缓冲溶液，必须使用二次蒸馏水或去离子水，其电导率应大于 $2\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

3 七种标准缓冲溶液的配制方法如下：

B₁ 0.05mol 四草酸氢钾溶液

称取在 $54\pm 3^\circ\text{C}$ 下烘干 4~5h 的四草酸氢钾 12.61g，溶于蒸馏水，在容量瓶中稀释至 1L。

B₂ 25℃ 饱和酒石酸氢钾溶液

在磨口玻璃瓶中装入蒸馏水和过量的酒石酸氢钾粉末（约 10g/

表 1 七种标准缓冲溶液的组成

序号	标准缓冲物质名称	分子式	标准缓冲溶液浓度 (mol)	标准缓冲物质的质量 *(g/L)
B ₁	四草酸氢钾	$\text{KH}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.05	12.61
B ₂	酒石酸氢钾	$\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	25℃ 饱和约 0.034	>7
B ₃	邻苯二甲酸氢钾	$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	0.05	10.12
B ₄	磷酸氢二钠	Na_2HPO_4	0.025	8.533
	磷酸二氢钾	KH_2PO_4	0.025	8.387
B ₅	磷酸氢二钠	Na_2HPO_4	0.03043	4.303
	磷酸二氢钾	KH_2PO_4	0.008895	1.179
B ₆	硼砂	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$	0.01	3.80
B ₇	氢氧化钙	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	25℃ 饱和约 0.020	>2

* 在空气中称量

L), 温度控制在 $20 \pm 3^\circ\text{C}$ 剧烈摇动 20~30min, 溶液澄清后, 用倾泻法取清液备用。

B₄ 0.05mol 邻苯二甲酸氢钾溶液

先称取在 $115 \pm 5^\circ\text{C}$ 下烘干 2~3h 的邻苯二甲酸氢钾 10.12g, 溶于蒸馏水, 在容量瓶中稀释至 1L。

B₅ 0.025mol 磷酸氢二钠和 0.025mol 磷酸二氢钾混合溶液

分别称取先在 $115 \pm 5^\circ\text{C}$ 下烘干 2~3h 的磷酸氢二钠 3.533g 和磷酸二氢钾 3.387g, 溶于蒸馏水, 在容量瓶中稀释至 1L (配制溶液用的蒸馏水应预先煮沸 15~30min, 以除去溶解的二氧化碳)。

B₇ 0.03043mol 磷酸氢二钠和 0.008695mol 磷酸二氢钾溶液。

表 2 七种标准缓冲溶液的 pH_s 值

温度 (°C)	0.05mol 四草酸 氢钾	25°C 饱和 酒石酸 氢钾	0.05mol 邻苯二甲 酸氢钾	0.025mol 混 合 磷 酸 盐	0.03043 mol 磷酸氢二钠 0.008695 mol 磷酸二氢钾	0.01 mol 硼 砂	25°C 饱和 氢氧化钙
0	1.668		4.006	6.981	7.515	9.458	13.416
6	1.669		3.999	6.949	7.490	9.391	13.216
10	1.671		3.996	6.921	7.467	9.330	13.011
15	1.673		3.996	6.898	7.445	9.276	12.820
20	1.676		3.998	6.879	7.426	9.226	12.637
25	1.680	3.559	4.003	6.864	7.409	9.182	12.460
30	1.684	3.551	4.010	6.852	7.395	9.142	12.292
35	1.688	3.547	4.019	6.844	7.386	9.105	12.130
37				6.839	7.383		
40	1.694	3.547	4.029	6.838	7.380	9.072	11.975
45	1.700	3.550	4.042	6.834	7.379	9.042	11.828
50	1.706	3.555	4.055	6.833	7.383	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	6.801		8.839	

分别称取预先在 $115 \pm 5^\circ\text{C}$ 下烘干 $2\sim 3\text{h}$ 的磷酸氢二钠 4.303g 和磷酸二氢钾 1.179g 溶于蒸馏水，在容量瓶中稀释至 1L （配制溶液用的蒸馏水应预先煮沸 $15\sim 30\text{min}$ ，以除去溶解的二氧化碳）。

B_0 、 0.01mol 硼砂（注意！不能烘） 3.80g ，溶于蒸馏水，在容量瓶中稀释至 1L （配制溶液用的蒸馏水应预先煮沸 $15\sim 30\text{min}$ ，以除去溶解的二氧化碳）。

B_{12} 25°C 饱和氢氧化钙溶液

在磨口玻璃瓶或聚乙烯塑料瓶中装入蒸馏水和过量的氢氧化钙粉末（约 3g/L ），温度控制在 $25 \pm 3^\circ\text{C}$ 下（配制一级标准溶液时，温度控制在 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 内）剧烈摇动 $20\sim 30\text{min}$ ，迅速抽滤，取清液备用。

七种标准溶液在 $0\sim 95^\circ\text{C}$ 时的 pH 值列于表 2。

二 标准缓冲溶液的保存

- 1 碱性溶液（ B_0 、 B_{12} ）应装在聚乙烯瓶中密封保存。
- 2 酒石酸氢钾溶液为了防止发霉，可以加入百里酚（ 0.9g/L ）。
- 3 标准缓冲溶液一般可保存 $2\sim 3$ 个月，但发现有混浊、发霉或沉淀等现象时，不能继续使用。
- 4 标准缓冲溶液装入瓶内，必须充满至瓶口，不得留有空间，以免二氧化碳的影响。

附录 2

0~100℃的 $K = 2.30259RT/F$ 值

t (°C)	K (mV)	t (°C)	K (mV)
0	54.197	50	64.118
5	55.189	55	65.110
10	56.181	60	66.102
15	57.173	65	67.094
20	58.165	70	68.086
25	59.157	75	69.078
30	60.149	80	70.070
35	61.141	85	71.062
38	61.737	90	72.054
40	62.133	95	73.046
45	63.126	100	74.038

气体常数 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 法拉第常数 $F = 96487 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ 热力学温度 $T = (273.15 + t) \cdot \text{K}$

附录 3

pH-mV关系换算公式

$$mV = K_t (pH_x - pH_e)$$

式中： K_t ——温度为 $t^\circ\text{C}$ 时的斜率因数，其中， t 为 25°C 。 $0\sim 100^\circ\text{C}$ 的 K 值详见附录 3；

pH_x ——任一检定点的理论 pH 值；

pH_e ——等电位 pH 值。本规程两种型号的仪器的等电位 pH 值均为 7。

2 电计示值基本误差 (mV示值)

温度补偿器示值。

检定 点 (mV)	电 计 示 值 (mV)			示值误差 (mV)	备 注
	输入增加	输入减少	平 均		

3 电计的输入阻抗

串联电阻。

串联电阻 (Ω)	输入电位 (mV)	电 计 示 值 (mV)				输入阻抗 (Ω)
		1	2	3	平均	
0						
1000M						

串联电阻 (Ω)	输入电阻 (-mV)	电 计 示 值 (mV)				输入阻抗 (Ω)
		1	2	3	平均	
0						
1000M						

4 电计的输入电流

串联电阻 (Ω)	电计示值 (mV)	ΔE (mV)				输入电流 (A)
		1	2	3	平均	
0						
1000M						

附录 5

检定证书格式

海洋仪器检定证书

No. _____

仪器名称 _____

规格型号 _____

制造单位 _____

出厂编号 _____

送检单位 _____

检定结论 _____

(检定单位公章) 负责人 _____

校核人 _____

检定员 _____

检定日期 _____ 年 _____ 月 _____ 日

有效期至 _____ 年 _____ 月 _____ 日

检 定 结 果

1. 电计示值基本误差

pH 示值 _____

毫伏示值 _____

2. 电计的输入阻抗 _____

3. 电计的输入电流 _____

4. 电计温度补偿器误差 _____

5. 电计示值重复性

pH 示值 _____

毫伏示值 _____

6. 配套示值基本误差 _____

7. 配套示值重复性 _____

注：下次检定，请携带此证。