



京津冀地方计量技术规范

JJF (津) XX—20XX

连续pH测量仪校准规范

Calibration Specification for Continuous pH Meters

(报批稿)

20XX-XX-XX发布

20XX-XX-XX实施

天津市市场监督管理委员会 发布

连续 pH 测量仪校准规范

Calibration Specification for
Continuous pH Meters

JJF(津) XX—20xx

归口单位：天津市市场监督管理委员会

主要起草单位：天津市计量监督检测科学研究院

北京市计量检测科学研究院

河北省计量监督检测研究院

参加起草单位：天津市北辰区产品质量监督检验所

中国石油化工股份有限公司天津分公司化验计量部

本规范主要起草人：

王志鹏（天津市计量监督检测科学研究院）

郭知明（天津市计量监督检测科学研究院）

姜蓬勃（北京市计量检测科学研究院）

郭 硕（河北省计量监督检测研究院）

参加起草人：

邹 妍（天津市北辰区产品质量监督检验所）

魏文学（中国石油化工股份有限公司天津分公司化验计量部）

杨 佳（天津市计量监督检测科学研究院）

目 录

| | |
|-------------------------------|--------|
| 引言..... | (II) |
| 1 范围..... | (1) |
| 2 引用文件..... | (1) |
| 3 概述..... | (1) |
| 4 计量特性..... | (1) |
| 5 校准条件..... | (2) |
| 5.1 环境条件..... | (2) |
| 5.2 温度恒定性..... | (2) |
| 5.3 测量标准及其他设备..... | (2) |
| 6 校准项目和校准方法..... | (2) |
| 6.1 校准前检查..... | (2) |
| 6.2 温度示值误差..... | (2) |
| 6.3 仪器 pH 示值误差及 pH 测量重复性..... | (3) |
| 6.4 pH 测量稳定性..... | (3) |
| 7 校准结果表达..... | (4) |
| 8 复校时间间隔..... | (5) |
| 附录 A 仪器示值误差的不确定度评定示例..... | (6) |
| 附录 B 校准原始记录格式 (参考) | (11) |
| 附录 C 校准证书 (内页) 格式 (参考) | (12) |

引 言

本规范按照 JJF1001-2011《通用计量术语及定义》、JJF1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》和 JJF1071-2010《国家计量校准规范编写规则》的规定要求编写。

本规范在编写过程中参考了 JJG 119-2018《实验室 pH (酸度) 计检定规程》、JJF 1547-2015《在线 pH 计校准规范》、GB/T 6920-1986《水质 pH 值的测定 玻璃电极法》、GB/T 11165-2005《实验室 pH 计》、GB/T20245.2-2013《电化学分析器性能表示 第 2 部分: pH 值》以及 HJ 1147-2020《水质 pH 值的测定 电极法》中部分性能指标和试验方法。

本规范为京津冀共建计量技术规范。

本规范为首次发布。

连续 pH 测量仪校准规范

1 范围

本规范适用于具备自动化设计、可连续测量 pH（酸度）参数的仪器的校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JJG 119-2018 实验室 pH（酸度）计检定规程

JJF 1547-2015 在线 pH 计校准规范

GB/T 6920-1986 水质 pH 值的测定 玻璃电极法

GB/T 11165-2005 实验室 pH 计

HJ 1147-2020 水质 pH 值的测定 电极法

仅注日期的引用文件适用于本规范。

3 概述

连续 pH 测量仪（以下简称“仪器”）是与实验室 pH 计的测量原理基本相同、能够连续自动测量批量样品的 pH 值的自动化仪器，仪器主要由 pH 电计、pH 电极以及辅助测量设备组成。辅助测量设备由装有工作站软件的计算机、操作架（臂）、样品台组成。

仪器的测量方式为浸入式。

4 计量特性

仪器计量特性列于表 1。

表 1 计量特性

| 序号 | 项目 | 计量特性 |
|----|----------|-------------------------------|
| 1 | pH 示值误差 | 不超过 ± 0.1 |
| 2 | pH 测量重复性 | 不超过 0.05 |
| 3 | pH 测量稳定性 | 不超过 ± 0.05 |
| 4 | 温度示值误差 | 不超过 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ |

注：以上指标不用于合格性判别，仅供参考。

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 环境温度：(10~40)℃；

5.1.2 相对湿度：不大于 85%；

5.1.3 电源：电压：(220±22)V，频率：(50±1) Hz；

5.1.4 周围无影响仪器性能的振动存在；周围空气中无腐蚀性气体存在；周围无其他影响仪器性能的电磁场干扰。

5.2 温度恒定性

标准溶液和电极系统的温度恒定性不超过±0.2℃。

5.3 测量标准及其他设备

5.3.1 pH 标准物质：应使用经国家计量行政部门批准的有证标准物质。不同 pH 值标准物质的种类不少于 3 个，其配制方法和 pH 值见相应的标准物质证书。标准物质的扩展不确定度为 0.01 ($k=3$)。

5.3.2 温度计：测量范围 (0~60)℃，分度值不大于 0.1℃。

5.3.3 恒温水槽：控温范围 (0~60)℃，温度均匀性不超过 0.2℃，温度波动度不大于 0.2℃。

以上仪器均须检定合格或校准修正后方可使用，有证标准物质应在有效期内使用。

6 校准项目和校准方法

6.1 校准前检查

6.1.1 仪器的外观整齐、清洁，表面涂、镀层无明显剥落、擦伤、露底及污垢。

6.1.2 所有铭牌及标志应耐久和清楚，内容符合相关法规、标准的要求。

6.1.3 所有紧固件不得松动、各种调节件灵活，机械臂功能正常。

6.1.4 玻璃电极或复合电极的玻璃泡无裂痕、爆裂现象。电极接线或插头清洁干燥。参比电极内部充满溶液，液接界无吸附杂质，电解质溶液能正常渗透。

6.2 温度示值误差

将温度计和仪器温度探头放置恒温水槽中，在仪器正常使用的温度范围内选择三个温度点（如 15℃、25℃、35℃），待温度计监测的恒温水槽温度稳定后，记录仪器温度示值，

重复测量 2 次，取平均值，按公式 (1) 计算温度示值误差 Δt ，选取绝对值最大者作为此项目校准结果。

$$\Delta t = t_t - t_s \quad (1)$$

式中：

t_t ——仪器测量温度示值的平均值， $^{\circ}\text{C}$ ；

t_s ——温度计监测温度示值， $^{\circ}\text{C}$ ；

Δt ——温度示值误差， $^{\circ}\text{C}$ 。

6.3 仪器 pH 示值误差及 pH 测量重复性

选择三种标准物质 (pH 范围在 3~10) 放置在 25°C 恒温水槽中恒温。将仪器样品区温度控制在 25°C 。选用其中两种标准物质，按照仪器使用说明书的要求对仪器进行校准，之后使用第三种标准物质进行测量，记录第三种标准物质的测量值。重复上述步骤，测量 6 次，按公式 (2) 计算示值误差，按公式 (3) 计算仪器示值重复性。

$$\Delta\text{pH}_y = \overline{\text{pH}_y} - \text{pH}_s \quad (2)$$

$$s_{\text{pH}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (\text{pH}_{yi} - \overline{\text{pH}_y})^2}{5}} \quad (3)$$

式中：

ΔpH_y ——仪器 pH 示值误差；

$\overline{\text{pH}_y}$ ——6 次测量 pH 示值平均值；

pH_s ——标准物质的 pH 值；

pH_{yi} ——标准物质第 i 次测量的 pH 示值；

s_{pH} ——仪器重复性。

6.4 pH 测量稳定性

按照 6.3 对仪器电极进行校准后，将测量第三种标准物质得到的结果作为仪器的初始值。3h 后，更新第三种标准物质，保持仪器样品区温度不变，不调整仪器，也不对电极重

新校准。测量第三种标准物质，重复 6 次，计算平均值 $\overline{\text{pH}}_w$ ，按式 (4) 计算仪器示值稳定性 ΔpH_w 。

$$\Delta\text{pH}_w = \overline{\text{pH}}_y - \overline{\text{pH}}_w \quad (4)$$

式中：

$\overline{\text{pH}}_y$ ——校准后仪器示值的平均值，作为初始值；

$\overline{\text{pH}}_w$ ——3h 后仪器示值的平均值；

ΔpH_w ——仪器示值稳定性。

7 校准结果表达

校准结果应在校准证书上反映。校准证书应至少包括以下信息：

- a) 标题：“校准证书”；
- b) 实验室名称和地址；
- c) 进行校准的地点（如果与实验室的地址不同）；
- d) 证书的唯一性标识（如编号），每页及总页数的标识；
- e) 客户的名称和地址；
- f) 被校对象的描述和明确标识；
- g) 进行校准的日期，如果与校准结果的有效性和应用有关时，应说明被校对象的接收日期；
- h) 如果与校准结果的有效性应用有关时，应对被校样品的抽样程序进行说明；
- i) 校准所依据的技术规范的标识，包括名称及代号；
- j) 本次校准所用测量标准的溯源性及有效性说明；
- k) 校准环境的描述；
- l) 校准结果及其测量不确定度的说明；
- m) 对校准规范的偏离的说明；
- n) 校准证书或校准报告签发人的签名、职务或等效标识；
- o) 校准结果仅对被校对象有效的声明；
- p) 未经实验室书面批准，不得部分复制证书的声明。

8 复校时间间隔

仪器复校时间间隔建议为 1 年。由于复校时间间隔的长短是由仪器的使用情况、使用者、仪器本身质量等诸因素所决定的，因此送校单位可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔。如果对仪器的测量数据有怀疑，或仪器更换主要部件及维修后，应对仪器重新校准。

附录 A

仪器示值误差的不确定度评定示例

A1 校准条件

A1.1 环境条件：23 °C，相对湿度 40 %

A1.2 标准物质和计量设备

标准物质：pH 二级标准物质，扩展不确定度 $U=0.01$ ($k=3$)。

计量设备：温度计：温度范围 (0~60) °C，分度值不大于 0.1 °C。

恒温水槽：温度范围 (0~60) °C，温度均匀性不超过 0.2 °C，温度波动度不大于 0.2 °C。

A1.3 被校准设备：连续 pH 测量仪。

A2 测量方法、原理及测量模型

选用 pH 值为 4.00、6.86 和 9.18 的三种 pH 标准溶液，依照本规范 6.3 的方法测量连续 pH 测量仪的示值误差。测量时，按照仪器使用说明书的要求对仪器进行预热稳定。选用两种标准缓冲对仪器进行校准。对第三种缓冲溶液进行测量。重复 6 次。

A2.1 测量原理

连续 pH 测量仪采用比较法测量溶液的 pH 值。其测量原理为：用指示电极、参比电极和 pH 标准缓冲溶液组成电池，电极测量电池电动势 E_s ，经校准确定缓冲溶液的标准值 pH_s 。在用校准后的电极测量待测溶液产生的电池电动势；经比较换算即得到被测溶液 pH 值。

$$\text{pH}_y = \text{pH}_{s0} + k'\Delta E \quad (\text{A.1})$$

式中：

pH_y —— 被测样品的 pH 仪器示值；

pH_{s0} —— 用于定位的标准物质的 pH 值；

k' —— 校准斜率， mV^{-1} ；

ΔE —— 被测样品与标准物质的电位测量值之差， mV 。

A2.2 测量模型

$$\Delta\text{pH}_y = \overline{\text{pH}_y} - \text{pH}_{sy} \quad (\text{A.2})$$

式中： ΔpH_y —— 仪器 pH 示值误差；

$\overline{\text{pH}}_y$ —— 6 次测量 pH 示值平均值；

pH_{sy} —— 标准物质的 pH 值。

A3 不确定度计算公式

综合公式 (A.1)、(A.2) 可以看出, 影响测量结果不确定度的主要因素有标准溶液的不确定度和仪器校准及测量引入的不确定度, 各分量无关。

由于标准溶液的不确定度与测量过程引入的不确定度不相干, 故由公式 (A.2) 可以导出:

$$u(\Delta\text{pH}_y) = \sqrt{u^2(\overline{\text{pH}}_y) + u^2(\text{pH}_{\text{sy}})} \quad (\text{A.3})$$

式中:

$u(\overline{\text{pH}}_y)$ —— 仪器测量引入的不确定度分量;

$u(\text{pH}_{\text{sy}})$ —— 标准物质标准值引入的不确定度分量。

A4 不确定度分量的评定

A4.1 仪器测量引入的不确定度分量

由 (A.1) 式 (——标准物质——校准斜率引入不确定度的灵敏系数, ——电位差测量引入不确定度的灵敏系数, , 仪器测量引入的不确定可由公式 (A.4) 表示。

$$u(\text{pH}_y) = \sqrt{\left(\frac{\partial\text{pH}_y}{\partial\text{pH}_{\text{s0}}}\right)^2 u^2(\text{pH}_{\text{s0}}) + \left(\frac{\partial\text{pH}_y}{\partial k'}\right)^2 u^2(k') + \left(\frac{\partial\text{pH}_y}{\partial\Delta E}\right)^2 u^2(\Delta E)} \quad (\text{A.4})$$

式中:

$\frac{\partial\text{pH}_y}{\partial\text{pH}_{\text{s0}}}$ —— 定位用标准物质引入不确定度的灵敏系数;

$\frac{\partial\text{pH}_y}{\partial(k')}$ —— 校准斜率引入不确定度的灵敏系数, mV;

$\frac{\partial\text{pH}_y}{\partial(\Delta E)}$ —— 电位差测量引入不确定度的灵敏系数, mV⁻¹;

$u(\text{pH}_y)$ —— 仪器测量引入的不确定度分量;

$u(\text{pH}_{\text{s0}})$ —— 定位标准溶液的标准不确定度;

$u(k')$ —— 校准斜率的标准不确定度;

$u(\Delta E)$ —— 测量电位差的标准不确定度。

定位用的标准物质的标准值由中国计量院的证书给出，标准值为 6.86， $U=0.01$ ， $k=3$ ，由此可知标准物质引入的不确定度为：

$$u(\text{pH}_{\text{s0}}) = \frac{0.01}{3} = 0.0033$$

由公式 (A.4) 可知，定位用标准物质引入的不确定度分量的灵敏系数为 $\frac{\partial \text{pH}_y}{\partial \text{pH}_{\text{s0}}} = 1$

A4.1.2 校准斜率 k' 的标准不确定度

校准斜率是通过两种不同的标准缓冲溶液校准得到的。依据 HJ 1147-2020《水质 pH 值的测定电极法》的校准方法，可知两次校准后的同一缓冲溶液的 pH 最大允差为 0.05，温度对斜率校准影响，可认为已包含在此项中。由此来评定校准斜率 k' 引入的不确定度（可认定为矩形分布），由于其它因素对校准斜率影响很小，可以忽略不计。

以硼砂作为被测标准物质为例，测量结果见表 A.1。

表 A.1 pH 测量结果及校准斜率

| | | | |
|----------|------------------------|-------|---------|
| 标准物质名称 | 邻苯二甲酸氢钾 | 混合磷酸盐 | 硼砂 |
| 标准 pH 值 | 4.00 | 6.86 | 9.18 |
| 仪器 pH 示值 | 4.00 | 6.86 | 9.16 |
| 电位值，mV | 177.5 | 8.3 | -127.8 |
| 校准斜率 | -0.017mV ⁻¹ | 灵敏系数 | 136.1mV |

由原理可知

$$k' = \frac{\text{pH}_a - \text{pH}_b}{E_a - E_b} \quad (\text{A.5})$$

式中：

k' ——校准斜率；

pH_a ； pH_b ——分别为两种标准物质的 pH 值；

E_a ； E_b ——分别为两种标准物质的电位测量值，mV；

由此引入的不确定度呈矩形分布，则校准斜率的标准不确定度为：

$$u(k') = \frac{\frac{0.05}{\sqrt{3}} \times \sqrt{2}}{|176.7 - 8.6|} = 0.00024$$

由公式 (A.1) (A.4) 可知，测量过程中校准斜率引入的不确定度分量的灵敏系数为

被测标准物质与定位标准物质电位差，即，

$$\frac{\partial \text{pH}_y}{\partial (k')} \Delta E = |(-126.5) - 8.6| = 136.1 \text{ mV}$$

A4.1.2 电位差 ΔE 的标准不确定度

$$\Delta E = E_{\text{sy}} - E_{\text{s0}} \quad (\text{A.6})$$

被测标准物质与定位标准物质电位差引入的不确定度由二者 6 次测量重复性结果计算获得，实测结果均小于 0.01，其 pH 值重复性可以认定为 0.01，通过校准斜率换算成电位重复性为 0.59 mV。电位差测量引入的不确定度分量为，

$$u(\Delta E) = \sqrt{0.59^2 + 0.59^2} / \sqrt{6} = 0.34 \text{ (mV)}$$

由公式 (A.1) (A.4) 可知，测量过程中电位差引入的不确定度分量的灵敏系数为校准斜率，即：

$$\frac{\partial \text{pH}_y}{\partial (\Delta E)} = k' = -0.017 \text{ mV}^{-1}$$

注：为便于计算，此处定义的校准斜率为能斯特方程斜率的倒数，用 k' 表示以示区别。25°C 时能斯特方程理论斜率 $k=59.157 \text{ mV}$ 。

A4.2 标准物质标准值的标准不确定度

A4.2.1 标准物质认定值的标准不确定度

测量示值误差所用标准物质的标准值由中国计量院的证书给出，标准值为 9.18, $U=0.01$, $k=3$ ，由此可知标准物质引入的不确定度为

$$u(\text{pH}_{\text{sy}}) = \frac{0.01}{3} = 0.0033$$

由公式 (A.3) 可知，测量示值误差所用标准物质引入的不确定度分量的灵敏系数为 -1。

A4.2.2 温度波动引入的标准不确定度

以硼砂的温度系数为例（在常用标准物质中的温度系数最大），为 $0.009 \text{ pH}/^\circ\text{C}$ 。则可计算出温度对标准物质影响的不确定度 $u(\text{pH}_T) = \sqrt{\left(0.009 \times \frac{\delta_1}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(0.009 \times \frac{\delta_2}{\sqrt{3}}\right)^2}$ ，计算结果列入下表。标准溶液的恒温水浴的温度精度及温度探头测温精度列入下表。

表 A.2 由温度引入的不确定度分量

| 标准物质和电极系统的温度恒定性 δ_1 | 温度探头最大允许误差 δ_2 | $u(\text{pH}_T)$ |
|----------------------------|-----------------------|------------------|
| ± 0.2 | ± 0.5 | 0.0028 |

从上表可知，温度对标准物质影响的标准不确定度为：

$$u_c(\text{pH}_T) = 0.0028$$

由温度引入的不确定度分量的灵敏系数为-1。

A4.3 不确定度分量汇总表

测量不确定度分量汇总于表 A.3。

表 A.3 不确定度分量汇总表

| 不确定度来源 | 估计值 | 标准不确定度 | 灵敏系数 | 不确定度分量 |
|----------|------------------------|-------------------------|-----------------------|--------|
| 定位用缓冲溶液 | 6.86 | 0.0033 | 1 | 0.0033 |
| 校准斜率 | -0.017mV ⁻¹ | 0.00024mV ⁻¹ | 136.1mV | 0.0327 |
| 电位差 | -136.1mV | 0.34mV | 0.017mV ⁻¹ | 0.0058 |
| 测量用缓冲溶液 | 9.18 | 0.0033 | -1 | 0.0033 |
| 温度影响 | 25℃ | 0.0028 | -1 | 0.0028 |
| 合成标准不确定度 | | | | 0.034 |

A4.5 合成标准不确定度

由测量模型公式(A.3)、(A.4)计算合成标准不确定度。

$$u(\Delta\text{pH}_y) = \sqrt{u^2(\overline{\text{pH}}_y) + u^2(\text{pH}_{\text{sy}})} = 0.034$$

A4.6 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$ ， $U=k \cdot u(\Delta\text{pH}_y)=2 \times u(\Delta\text{pH}_y)=0.07$

A4.7 测量结果不确定度报告与表示

连续 pH 测量仪示值误差的测量不确定度为： $U=0.07$ ， $k=2$

附录 B

校准原始记录格式 (参考)

| 原始记录 | | | | | | |
|-----------|------|--------|-------|-------------------|-----------|------|
| 记录编号: | | | | 证书编号: | | |
| 校准依据: | | | | | | |
| 校准使用的标准器: | | | | | | |
| 标准名称 | 生产厂家 | 型号 | 编号 | 不确定度/准确度等级/最大允许误差 | 检定/校准证书编号 | 有效期至 |
| | | | | | | |
| | | | | | | |
| | | | | | | |
| 委托单位: | | | | | | |
| 仪器名称: | | | | | | |
| 型 号: | | | | | | |
| 出厂编号: | | | | | | |
| 制 造 厂: | | | | | | |
| 环境温度: | | | 相对湿度: | | | |
| 校 准 员: | | 核 验 员: | | 校准日期: | | |

1. 示值误差及重复性

| 标准值 (pH) | 测量值 (pH) | | | | | | 平均值 (pH) | 示值误差(pH) | 重复性 (pH) |
|-------------|----------|---|---|---|---|---|-------------|----------|-------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | | |
| | | | | | | | | | |

2. 示值稳定性

| 初始值 (pH) | 3h后测量值 (pH) | | | | | | 平均值 (pH) | 稳定性 (pH) |
|-------------|-------------|---|---|---|---|---|-------------|-------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | |
| | | | | | | | | |

3. 温度示值误差

| 标准温度 (°C) | 仪器温度示值 (°C) | | | 温度示值误差 (°C) |
|-----------|-------------|---|-----|----------------|
| | 1 | 2 | 平均值 | |
| 15 | | | | |
| 25 | | | | |
| 35 | | | | |

附录 C

校准证书（内页）格式（参考）

C1 校准证书第 2 页式样

| 证书编号 ××××-×××× | | | | |
|-------------------|------|-------------------|------|------|
| 校准机构授权说明： | | | | |
| 校准所依据的技术文件（代号、名称） | | | | |
| 校准环境条件及地点： | | | | |
| 温度： | | 地点： | | |
| 湿度： | | 其他： | | |
| 校准使用的主要标准器/主要仪器 | | | | |
| 名称 | 测量范围 | 不确定度/准确度等级/最大允许误差 | 证书编号 | 有效期至 |
| | | | | |
| 第×页共×页 | | | | |

C2 校准证书第 3 页式样

证书编号 ××××-××××

校准结果

| 校准项目 | 校准结果 |
|-------------|------|
| pH 示值误差 | |
| pH 测量重复性 | |
| pH 测量稳定性 | |
| 温度示值误差 (°C) | |

本次校准仪器 pH 示值误差的不确定度为 $U = \underline{\hspace{2cm}}$, $k=2$

以下空白

第×页共×页

