

中 华 人 民 共 和 国

国家计量检定规程汇编

化 学

1985

国 家 计 量 局

中 华 人 民 共 和 国

国家计量检定规程汇编

化 学

1 9 8 5

国家计量局

中华人民共和国
国家计量检定规程汇编
化 学

1985

国家计量局颁布



中国计量出版社出版

(北京和平里11区7号)

河北省永清县印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售



开本 850 × 1168 1/32

印张 6 3/4

字数 195千字

印数 1—15 000

1986年11月第一版

1986年11月第一次印刷

统一书号 15210 · 626

定价 1.95 元

说 明

为满足计量部门和有关单位开展计量检定工作的迫切需要和使用上的方便。国家计量检定规程除单行本外，还按照计量器具的类别出版汇编本。本册汇编了自 1979 年至 1985 年期间出版的有关化学计量检定规程共 13 种。

国家计量局法规处

1985. 12

目 录

1	JJG	119—84	实验室 pH(酸度)计检定规程	(1)
2	JJG	154—79	标准毛细管粘度计检定规程.....	(19)
3	JJG	155—79	工作毛细管粘度计检定规程.....	(33)
4	JJG	178—81	可见分光光度计检定规程.....	(47)
5	JJG	179—81	滤光光电比色计检定规程.....	(63)
6	JJG	214—80	滚动落球粘度计试行检定规程.....	(81)
7	JJG	215—81	旋转粘度计试行检定规程	(93)
8	JJG	291—82	复膜电极溶解氧测定仪试行检定规 程.....	(111)
9	JJG	365—84	电化学电极气体氧分析器检定规程.....	(125)
10	JJG	375—85	单光束紫外可见分光光度计检定规 程.....	(139)
11	JJG	376—85	电导仪试行检定规程.....	(159)
12	JJG	390—85	船用pH计检定规程.....	(175)
13	JJG	392—85	SYC1-1型感应式盐度计试行检定规 程.....	(199)

实验室 pH(酸度)计检定规程

Verification Regulation for

Laboratory pH Meters

JJG 119—84

代替 119—72

本检定规程经国家计量局于1984年7月1日批准，并自1985年5月1日起施行。

归口单位： 中国计量科学研究院

起草单位： 中国计量科学研究院

本规程技术条文由起草单位负责解释。

本规程主要起草人

罗 涤 明 (中国计量科学研究院)

参加起草人

刘 琼 华 (四川省计量研究所)

张 尧 良 (江苏省计量测试技术研究所)

实验室 pH (酸度) 计检定规程

本规程适用于新生产、使用中和修理后的实验室 pH 计、便携式 pH 计和可作为 pH 计使用的实验室通用离子计 (以下简称仪器) 的检定。

一、检定项目和要求

1 仪器的级别按仪器指示器 (以下简称电计) 的分度值 (或最小显示值) 表示。例如: 分度为 0.1 pH 的仪器称为 0.1 级仪器; 最小显示值为 0.001 pH 的仪器称为 0.001 级仪器, 等等。

2 外观检查

2.1 仪器各调节器应能正常调节, 各紧固件无松动。

2.2 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。

2.3 参比电极内应充满溶液, 内参比电极应浸入内充溶液中。盐桥孔隙内无吸附固体杂质, 电解质溶液应可缓慢渗出 (可用滤纸拭之或在一定时间内于盐桥口析出结晶)。

3 电计示值误差

当电计按第 14 条规定的方法进行检定时, 由分度和非线性产生的示值误差, 在量程范围内任一点上应不超过表 1 的规定。

4 电计输入电流

当电计按第 15 条规定的方法进行检定时, 电计的输入电流应不超过表 1 的规定。

5 电计输入阻抗引起的示值误差

当电计输入相当于 3 pH 单位电位值时, 在电计输入端串联与未串联电阻 R 的情况下 (对 0.1 级及 0.1 级以下的仪器, 取 R 为 300 M Ω ; 对 0.1 级以上的仪器取 R 为 1000 M Ω), 产生的电计示值变化应不超过表 1 的规定。此要求按第 16 条规定的方法进行检定。

6 电计温度补偿器误差

在任一补偿温度下, 当向电计输入与该补偿温度下相当的 3 pH 单位的电位值时, 电计示值与实际值之差应不超过表 1 规定。此要求按第 17 条规定的方法进行检定。

表 1 检定项目和要求*

项 目 \ 仪 器 级 别		0.2级	0.1级	0.02级	0.01级	0.001级
分度值或最小显示值 (pH)		0.2	0.1	0.02	0.01	0.001
电 计 的 检 定	电计示值误差 (pH)	± 0.1	± 0.05	± 0.01	± 0.01	± 0.002
	输入电流 (A)	3×10^{-11}	3×10^{-11}	1×10^{-11}	6×10^{-12}	2×10^{-12}
	输入阻抗引起的示值误差 (pH)	± 0.06	± 0.03	± 0.01	± 0.01	± 0.001
	近似等效输入阻抗 (Ω)	1.5×10^{10}	3×10^{10}	3×10^{11}	3×10^{11}	3×10^{12}
	温度补偿器误差 (pH)	± 0.1	± 0.05	± 0.01	± 0.01	± 0.001
配 套 检 定	电计示值重复性 (pH)	± 0.1	± 0.05	± 0.01	± 0.01	± 0.001
	仪器示值总误差(测量范围 pH 3~10) (pH)	± 0.2	± 0.1	± 0.02	± 0.02	± 0.01
	仪器示值重复性(测量范围 pH 0~10) (pH)	± 0.1	± 0.05	± 0.01	± 0.01	± 0.005

* 数字显示式仪器的误差, 允许为表中给定 pH 值士最小显示值

7 电计示值重复性

当电计按第 18 条规定的方法进行检定时, 电计示值重复性 (单次测量的标准偏差) 应不超过表 1 的规定。

8 仪器示值总误差

当仪器按第 19 条规定的方法进行配套检定时, 仪器的示值总误差应不超过表 1 的规定。

9 仪器示值重复性

当仪器按第 20 条规定的方法进行配套检定时, 仪器的示值重复性 (单次测量的标准偏差) 应不超过表 1 的规定。

二、检定条件

10 检定的环境条件应符合表 2 的规定。

表2 检 定 条 件

仪 器 级 别	室 温 (°C)	相对湿度 (%)	标准溶液和 电极系统的 温度恒定性	干扰因素
0.001	17~23	50~85	±0.2	附近无强 的机械振 动和电磁 干扰
0.01	10~30	50~85	±0.2	
0.02	10~30	50~85	±0.2	
0.1	5~40	50~85	±0.5	
0.2	5~40	50~85	±1.0	

11 仪器配套检定使用的 pH 标准溶液, 应使用经检定合格的 pH 标准物质配制。标准溶液的配制方法和 pH_s 值见附录 1 表 1。0.001 级仪器, 应使用一级 pH 标准物质, 其它级别的仪器可使用二级 pH 标准物质。

12 电计的检定使用直流电位差计等标准直流电位仪器(量程不小于 1V), 其准确度应高于被检电计测量准确度的 5 倍。按电位差计的要求配备标准电池和检流计。

三、检 定 方 法

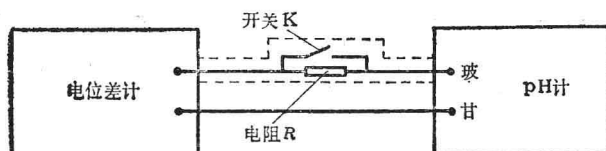
(一) 外观检查

13 外观检查按第 2 条要求进行。

(二) 电 计 的 检 定

14 电计示值误差的检定

按图接好线路, 开关 K 接通 (R 短路)。调节电位差计使其示值为零。具有等电位调节器的仪器调节其等电位调节器使等电位调节器的示值为 pH7 (或仪器说明书提供的等电位 pH 值)。温度补偿器放至 25°C 或温度补偿器中间位置。调节“定位”旋钮, 使电计示值为 pH 7 (或等电位 pH 值)。具有斜率(灵敏度)调节器的仪器, 该调节器应放置在 100% 的位置, 或者向电计输入与等电位 pH 值至电计测量上限的 pH 间隔相应的电位值(此电位值可按公式 6 计算), 调节该调节器, 使电计示值为测量上限值。然后用电位差计向电计输入与



电计各标称 pH 值相应的电位值〔输入电位的实际值与标称 pH 值的关系在式 (1) 中给出〕, 分别记下电计示值。重复测定二次 (用输入增加和减少的方式各做一次), 取平均值, 按式 (2) 计算电计示值误差。

$$E_{\text{实际}} = k(\text{pH}_{\text{标称}} - \text{pH}_{\text{等电位}}) \quad (1)$$

式中: $E_{\text{实际}}$ ——输入电位的实际值;

k ——玻璃电极的理论斜率 (见附录 2);

$\text{pH}_{\text{标称}}$ ——电计的标称 pH 值;

$\text{pH}_{\text{等电位}}$ ——电计的等电位 pH 值。

$$\Delta \text{pH}_{\text{示值}} = \text{pH}_{\text{示值}} - \text{pH}_{\text{实际}} \quad (2)$$

式中: $\Delta \text{pH}_{\text{示值}}$ ——电计示值误差;

$\text{pH}_{\text{示值}}$ ——两次测量的电计示值平均值;

$\text{pH}_{\text{实际}}$ ——相应于输入电位 $E_{\text{实际}}$ 并包括电计等电位 pH 值的电计实际 pH 值。按本条规定的方法检定时, 在数值上 $\text{pH}_{\text{实际}}$ 与 $\text{pH}_{\text{标称}}$ 相等。

对指针指示式仪器的检定, 其操作也可以按下述方式进行: 向被检电计输入标准电位, 使指示器指针对准被检定的刻度。在电位差计上读取输入的电位值, 然后按式 (3) 计算电计示值误差。

$$\Delta \text{pH}_{\text{示值}} = \frac{|E_{\text{读}}|}{k} - (|\text{pH}_{\text{标称}} - \text{pH}_{\text{等电位}}|) \quad (3)$$

式中: $|E_{\text{读}}|$ ——两次测量的电位差计读数的平均值, 取绝对值。

括号 () 内的差值 $\text{pH}_{\text{标称}} - \text{pH}_{\text{等电位}}$ 也取绝对值。

对 0.1 级仪器, 应每 1 pH 间隔检定一点; 对 0.02 级以上的仪器, 应每 0.2 pH 间隔检定一点。具有两个以上刻度盘的仪器, 各刻

度盘应分别检定。

对多量程的仪器，各量程按相应的仪器级别要求进行检定。级别相同时，对同一量值，在不同量程下检定的示值误差的变化应不大于该级别电计的重复性。

15 电计输入电流的检定

按图接好线路。电阻 R 取 $1000\text{M}\Omega \pm 10\%$ ，调节电位差计使其示值为零。仪器的温度补偿器放至 25°C 位置。调节“定位”旋钮，使电计示值为 $\text{pH} 7$ （或仪器的零电位 pH 值）。观察在开关 K 接通与断开的情况下，电计示值的变化（为了得到较明显的示值变化，可串接比 $1000\text{M}\Omega$ 大的电阻，例如 $10000\text{M}\Omega$ 的电阻）。重复测定三次，取平均值，按下式计算输入电流。

$$i = \frac{|\Delta\text{pH}_{\text{测}}| \cdot k}{R} \times 10^{-3} \quad (4)$$

式中： $|\Delta\text{pH}_{\text{测}}|$ ——三次测量输入电流引起电计示值变化的平均值，取绝对值；

k —— 25°C 时，玻璃电极的理论斜率（见附录 2）；

R ——串联电阻的阻值（ Ω ）。

16 电计输入阻抗引起的示值误差的检定

按图接好线路，将开关 K 接通。调节电位差计使其示值为零。仪器温度补偿器放至 25°C 位置。调节“定位”旋钮，使电计示值为 $\text{pH} 7$ （或等电位 pH 值）。从电位差计向电计输入 354.942mV （相当于 6pH 单位）的电位值^{〔注〕}，记下电计示值 pH_1 。断开开关 K （接通 R ），在电位差计输入电位为零时，重新调整电计，使示值为 $\text{pH} 7$ （或等电位 pH 值）。再输入 354.942mV 的电位值并记下电计示值 pH_2 。上述操作重复三次，取平均值，计算输入阻抗引起的误差。

$$\Delta\text{pH}_{\text{阻抗}} = \frac{1}{2} (\text{pH}_1 - \text{pH}_2) \quad (5)$$

式中： $\Delta\text{pH}_{\text{阻抗}}$ ——电计输入阻抗引起的示值误差；

pH_1, pH_2 ——分别为电计示值的平均值。

用同样的方法, 检定输入 -354.942 mV 电位值时, 输入阻抗引起的误差 $\Delta \text{pH}'_{\text{阻抗}}$, 取 $\Delta \text{pH}'_{\text{阻抗}}$ 和 $\Delta \text{pH}'_{\text{阻抗}}$ 中较大者作为此项误差。

注: 为了得到较明显的示值变化, 采用输入相当于 6 pH 单位的电位值进行检定, 将结果换算成输入相当于 3 pH 单位的电位值时输入阻抗引起的示值误差。对量程小于 6 pH 单位的窄量程仪器, 采用输入相当于 3 pH 单位电位值的方法进行检定, 此时式 (5) 为:

$$\Delta \text{pH}_{\text{阻抗}} = \text{pH}_1 - \text{pH}_2$$

17 电计温度补偿器误差的检定

17.1 方法 1. 按图接好线路, 开关 K 接通。调节电位差计使其示值为零。将温度补偿器放在 25°C 位置。调节“定位”旋钮使电计示值为 $\text{pH } 7$ (或等电位 pH 值)。具有斜率调节器的仪器, 将该调节器放至 100% 位置。将温度补偿器在其上限和下限之间旋动, 此时电计示值的变化应不超过分度 [或最小显示值。然后分别将温度补偿器放至 25°C 以外的刻度 (根据需要选择包括温度补偿器两端在内的有标称的刻度点不少于 5 个) 进行检定]。用电位差计输入按下式计算的电位值^[注]:

$$(\text{pH}_{\text{上限}} - \text{pH}_{\text{等电位}}) \times k \quad (6)$$

式中: $\text{pH}_{\text{上限}}$ ——电计测量上限标称 pH 值;

$\text{pH}_{\text{等电位}}$ ——仪器设计的等电位 pH 值。

对大多仪器, $\text{pH}_{\text{等电位}}$ 为 $\text{pH } 7$; $\text{pH}_{\text{上限}}$ 为 $\text{pH } 14$ 。

k ——被检温度 $t^\circ\text{C}$ 下, 玻璃电极的理论斜率 (见附录 2)。

记下电计示值。重复测定三次, 取平均值。将平均值与电计测量上限标称 pH 值 ($\text{pH}_{\text{上限}}$) 之差 ($\Delta \text{pH}'_{\text{温度}}$) 换算成每 3 pH 单位的 $\Delta \text{pH}_{\text{温度}}$ 值:

$$\Delta \text{pH}_{\text{温度}} = \frac{3}{\text{pH}_{\text{上限}} - \text{pH}_{\text{等电位}}} \times \Delta \text{pH}'_{\text{温度}} \quad (7)$$

注: 为了检定温度补偿器在电计全量程范围内的正确性, 采用输入按式 (6) 计算的电位值。然后将结果换算成输入相当于 3 pH 单位的电位值时温度补偿器的误差。

17.2 方法 2. 当采用第 17.1 条方法 1 按式 (6) 输入电位值时, 有可能产生示值超出电计测量上限的情况, 以至无法读数, 这时可采用下述方法进行检定。

按第 17.1 条方法 1 调整仪器。然后用电位差计向仪器输入电位值,使电计示值为测量上限标称值。记下电位差计的读数,重复测定三次,取平均值,按下式计算温度补偿器的误差:

$$\Delta \text{pH}_{\text{温度}} = \frac{3}{\text{pH}_{\text{上限}} - \text{pH}_{\text{零电位}}} \times \left[\frac{E_{\text{读}}}{k} - (\text{pH}_{\text{上限}} - \text{pH}_{\text{零电位}}) \right] \quad (8)$$

式中: $E_{\text{读}}$ ——电位差计的读数 (平均值, mV);
其他符号的意义与公式 (7) 相同。

18 电计示值重复性的检定

按图接好线路,开关 K 断开 (接入电阻 R, 取 $R = 1000 \text{ M}\Omega \pm 10\%$)。调节电位差计使其示值为零。温度补偿器放至 25°C 位置。调节“定位”旋钮使电计示值为 pH 7 (或等电位 pH 值)。用电位差计向电计输入 177.471 mV 的电位值,同时记下电计示值 (pH_i), 上述操作重复 6 次,以单次测量的标准偏差表示重复性。

$$S = \pm \sqrt{\frac{\sum (\text{pH}_i - \overline{\text{pH}})^2}{5}} \quad (9)$$

式中: S ——单次测量的标准偏差;
 pH_i ——第 i 次测量的电计示值;
 $\overline{\text{pH}}$ ——6 次测量的 pH_i 平均值。

(三) 仪器配套检定

19 仪器示值总误差的检定

在仪器正常工作条件下,选用附录 1 表 1 中规定的 B3, B4, B6, B7, B9 号溶液中的 3~5 种溶液。仪器用一种标准溶液校准后 (具有斜率调节器的两点校准式仪器,应该用两种溶液校准)。测量另一种标准溶液 (校准溶液与测量溶液的 pH 值之差以不超过 3 pH 单位为宜)。重复“校准”和“测量”操作三次,取平均值作为仪器示值,此示值与该溶液在测定温度下的 pH_s 值之差为仪器示值总误差。

20 仪器示值重复性的检定

仪器用标准溶液校准后,测量另一种标准溶液,重复“校准”和

“测量”操作6次，以单次测量的标准偏差表示重复性，计算公式与式(9)相同。(此项目可结合仪器示值总误差的检定进行)。

四、检定结果的处理

21 检定合格的仪器，发给检定证书。

22 使用中的和修理后的仪器，当电计检定符合本规程规定时，为电计合格；若使用该仪器原带电极进行配套检定超出本规程规定时，检定单位可以选用别的合格的电极重新进行配套检定。更换电极后配套检定合格的仪器仍为合格仪器，发给检定证书，但应将该仪器原带电极配套检定结果通知送检单位。新生产的仪器必须全面符合表1规定方为合格仪器。

23 根据检定结果判为不合格的仪器，允许降级使用。降到下一级时，必须符合该级别仪器的各项要求。

24 检定周期一般定为一年。

附 录

附录 1

标准溶液的配制和保存

标准溶液分为两级,分别用一级和二级标准物质配制。一级标准溶液用于0.001级仪器的检定,其它级别的仪器用二级标准溶液检定。

一、标准溶液的配制

1 标准溶液有七种,其组成和配制1 L溶液及1 kg溶液所需的标准物质的质量列于表1。

2 配制标准溶液必须使用二次蒸馏水或去离子水,其电导率应小于 $2 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。如果用于0.1级仪器,则可以使用普通蒸馏水。

3 标准溶液的配制方法如下:

B1. $0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 四草酸氢钾溶液。称取在 $54 \pm 3^\circ \text{C}$ 下烘干4~5 h的四草酸氢钾12.61 g (如果用于0.1级仪器则无需烘干),溶于蒸馏水中,于 25°C 下在容量瓶中稀释至1 L。

B3. 25°C 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(7 g/L),温度控制在 $25 \pm 3^\circ \text{C}$,剧烈摇动20~30 min,溶液澄清后,用倾泻法取清液备用。

B4. $0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 邻苯二甲酸氢钾溶液。称取在 $115 \pm 5^\circ \text{C}$ 下烘干2~3 h的邻苯二甲酸氢钾10.12 g (如果用于0.1级的仪器,则无需烘干),溶于蒸馏水中,于 25°C 下在容量瓶中稀释至1 L。

B6. $0.025 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 磷酸氢二钠和 $0.025 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 磷酸二氢钾混合溶液。分别称取先在 $115 \pm 5^\circ \text{C}$ 下烘干2~3 h的磷酸氢二钠3.533 g和磷酸二氢钾3.387 g,溶于蒸馏水,于 25°C 下在容量瓶中稀释至1 L (如果用于0.02级以上的仪器,配制溶液用的蒸馏水应预先煮沸15~30 min或通入惰性气体,以除去溶解的二氧化碳)。

B7. $0.03043 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 磷酸氢二钠和 $0.003695 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 磷酸二氢钾溶液。分别称取先在 $115 \pm 5^\circ \text{C}$ 下烘干2~3 h的磷酸氢二钠4.303 g

和磷酸二氢钾 1.179 g 溶于蒸馏水中,于25℃下在容量瓶中稀释至 1 L (如果用于 0.02 级以上的仪器,配制溶液用的蒸馏水应预先煮沸 15~30 min 或通入惰性气体以除去溶解的二氧化碳)。

B9. 0.01 mol·kg⁻¹ 硼砂溶液。称取硼砂 3.80 g (注意! 不能烘), 溶于蒸馏水, 于 25℃ 下在容量瓶中稀释至 1 L (如果用于 0.02 级以上的仪器, 配制溶液用的蒸馏水应预先煮沸 15~30 min 或通入惰性气体以除去溶解的二氧化碳)。

B12. 25℃ 饱和氢氧化钙溶液。在玻璃磨口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 2 g/L), 温度控制在 25±3℃ 下, 剧烈摇动 20~30 min, 迅速抽滤, 取清液备用 (配制一级标准溶液时, 温度应控制在 25±1℃ 内)。

七种标准溶液在 0~95℃ 时的 pH_s 值列于表 2。

二、标准溶液的保存

1 B9, B12 碱性溶液应装在聚乙烯瓶中密封保存。

2 B3 酒石酸氢钾溶液为了防止发霉, 可以加入百里酚, 用量每升溶液约 1 克。

3 标准溶液一般可保存 2~3 个月, 但发现有混浊、发霉或沉淀等现象时, 不能继续使用。