



# 中华人民共和国国家计量检定规程

JJG 119—2018

---

## 实验室 pH (酸度) 计

Laboratory pH Meters

2018-12-25 发布

2019-06-25 实施

---

国家市场监督管理总局发布

# 实验室 pH (酸度)

## 计检定规程

Verification Regulation of

Laboratory pH Meters

JJG 119—2018

代替 JJG 119—2005

归口单位：全国物理化学计量技术委员会

主要起草单位：中国计量科学研究院

广西壮族自治区计量检测研究院

北京市计量检测科学研究院

参加起草单位：中国测试技术研究院

本规程委托全国物理化学计量技术委员会负责解释

本规程主要起草人：

修宏宇（中国计量科学研究院）

冯可荣（广西壮族自治区计量检测研究院）

赵海波（北京市计量检测科学研究院）

参加起草人：

余海洋（中国测试技术研究院）

曾宪化（广西壮族自治区计量检测研究院）

贺新洋（中国计量科学研究院）

# 目 录

|                               |     |
|-------------------------------|-----|
| 引言 .....                      | III |
| 1 范围 .....                    | 1   |
| 2 引用文件 .....                  | 1   |
| 3 概述 .....                    | 1   |
| 4 计量性能要求 .....                | 2   |
| 5 通用技术要求 .....                | 2   |
| 5.1 法制计量管理标志和标识检查 .....       | 2   |
| 5.2 外观及通电检查 .....             | 2   |
| 5.3 电极检查 .....                | 3   |
| 6 计量器具控制 .....                | 3   |
| 6.1 检定条件 .....                | 3   |
| 6.2 检定用标准及设备 .....            | 3   |
| 6.3 检定项目 .....                | 3   |
| 6.4 检定方法 .....                | 4   |
| 6.5 检定结果的处理 .....             | 8   |
| 6.6 检定周期 .....                | 8   |
| 附录 A pH 标准溶液 .....            | 9   |
| 附录 B (0~100)℃ 的 $k$ 值 .....   | 11  |
| 附录 C 检定原始记录格式 .....           | 12  |
| 附录 D 检定证书/检定结果通知书内页格式式样 ..... | 16  |

## 引　　言

本规程依据 JJF 1001—2011《通用计量术语及定义》、JJF 1002—2010《国家计量检定规程编写规则》和 JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》的规定进行修订。在编写过程中参考了 GB/T 11165—2005《实验室 pH 计》、GB/T 20245.2—2013《电化学分析器性能表示 第 2 部分：pH 值》中的部分性能指标和试验方法。IUPAC: 2002《pH 的测量 定义、标准和程序》(Measurement of pH. Definition, Standards, and Procedures)、OIML R54: 1981 (E)《水溶液 pH 标度》(pH Scale for Aqueous Solutions) 等国际文件中规定了不同层级 pH 量值传递/溯源的能力，本规程在编写过程中也参考了其中有关对 pH 标准溶液和 pH 计测量能力的要求。

与 JJG 119—2005 相比，除编辑性修改外主要技术变化如下：

- 取消了 0.02 级的实验室 pH 计，以及以分度值或最小显示值进行分级的方法（见表 1）；
- 在“计量性能要求”中增加了仪器“显示单元分辨力”（见表 1）；
- 在“通用技术要求”中增加了“法制计量管理标志和标识检查”（见 5.1）；
- 在检定用“计量标准器”中删除了直流电位差计，并对采用蓝牙/WiFi 或其他方式无线连接控制的分体式 pH 计检定仪进行了要求（见 6.2.1）；
- 修改了电计 pH 挡示值误差的计算公式（见 6.4.5）；
- 修改了输入电流的计算公式（见 6.4.7）；
- 增加了近似等效输入阻抗的计算公式（见 6.4.9）；
- 修改了温度补偿示值误差的计算公式（见 6.4.10.1）；
- 删除了标准溶液的配制和储存方法；
- 修改了理论斜率  $k$  值的计量单位（见附录 B）；
- 增加了对采用应用程序检定形成的电子原始记录格式的要求（见附录 C）。

本规程的历次版本发布情况为：

- JJG 119—2005；
- JJG 119—1984。

# 实验室 pH（酸度）计检定规程

## 1 范围

本规程适用于实验室 pH（酸度）计和可作为 pH（酸度）计使用的实验室通用离子计的首次检定、后续检定和使用中检查。

## 2 引用文件

本规程引用了下列文件：

GB/T 11165—2005 实验室 pH 计

GB/T 20245.2—2013 电化学分析器性能表示 第 2 部分：pH 值

IUPAC: 2002 pH 的测量 定义、标准和程序 (Measurement of pH. Definition, Standards, and Procedures)

OIML R54: 1981 (E) 水溶液 pH 标度 (pH Scale for Aqueous Solutions)

凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本规程；凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本规程。

## 3 概述

实验室 pH（酸度）计（以下简称 pH 计）是一种电化学分析仪器，用于测量水溶液的 pH 值。pH 计主要由电计和测量电极两部分组成。电计部分包括阻抗转换器、放大器、定位调节器、斜率调节器、温度补偿器和显示器等；测量电极包括指示电极和参比电极。复合电极的指示电极多为玻璃电极，参比电极常称为内参比电极。

pH 计采用比较法测量溶液 pH 值。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，电计测量电池电动势  $E_s$ ，输入 pH 标准值  $\text{pH}_s$ 。校准 pH 计后，再换以待测溶液和同一对电极组成电池，电计测量电池电动势  $E_x$ ；经比较，pH 计示值即为被测溶液的 pH 值  $\text{pH}_x$ 。计算公式如式（1）所示。

$$\text{pH}_x = \text{pH}_s + \frac{(E_s - E_x) \cdot F}{\ln 10 \cdot R \cdot T} \quad (1)$$

式中：

$R$  —— 气体常数， $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ；

$F$  —— 法拉第常数， $\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；

$T$  —— 热力学温度， $\text{K}$ 。

令  $k = \frac{\ln 10 \cdot R \cdot T}{F}$ ，则式（1）可简写为式（2）：

$$\text{pH}_x = \text{pH}_s + \frac{(E_s - E_x)}{k} \quad (2)$$

式中：

$k$ ——能斯特方程的理论斜率。

## 4 计量性能要求

pH计的计量性能要求列于表1。

表 1 计量性能要求

| 计量性能             |      |                      | 仪器级别                       |                            |                            |                            |
|------------------|------|----------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
|                  |      |                      | 0.2 级                      | 0.1 级                      | 0.01 级                     | 0.001 级                    |
| 电<br>计<br>检<br>定 | 4.1  | 显示单元分辨力<br>(pH)      | 不低于<br>0.1                 | 不低于<br>0.1                 | 不低于<br>0.01                | 不低于<br>0.001               |
|                  | 4.2  | 电计 pH 指示值<br>误差 (pH) | 不超过<br>±0.1                | 不超过<br>±0.1                | 不超过<br>±0.02               | 不超过<br>±0.002              |
|                  | 4.3  | 电计电压指示值误差            | 不超过<br>±2%FS               | 不超过<br>±1%FS               | 不超过<br>±0.1%FS             | 不超过<br>±0.03%FS            |
|                  | 4.4  | 输入电流<br>A            | 不大于<br>$1 \times 10^{-11}$ | 不大于<br>$1 \times 10^{-11}$ | 不大于<br>$1 \times 10^{-12}$ | 不大于<br>$1 \times 10^{-12}$ |
|                  | 4.5  | 输入阻抗引起的<br>示值误差 (pH) | 不大于<br>0.03                | 不大于<br>0.03                | 不大于<br>0.01                | 不大于<br>0.001               |
|                  | 4.6  | 近似等效输入阻抗<br>Ω        | 不小于<br>$3 \times 10^{11}$  | 不小于<br>$3 \times 10^{11}$  | 不小于<br>$1 \times 10^{12}$  | 不小于<br>$3 \times 10^{12}$  |
|                  | 4.7  | 温度补偿引起的<br>示值误差 (pH) | 不超过<br>±0.1                | 不超过<br>±0.05               | 不超过<br>±0.01               | 不超过<br>±0.001              |
|                  | 4.8  | 电计示值重复性<br>(pH)      | 不大于<br>0.05                | 不大于<br>0.05                | 不大于<br>0.01                | 不大于<br>0.001               |
| 整<br>机<br>检<br>定 | 4.9  | 温度探头测温误差<br>℃        | 不超过<br>±0.5                | 不超过<br>±0.5                | 不超过<br>±0.5                | 不超过<br>±0.3                |
|                  | 4.10 | 仪器示值误差<br>(pH)       | 不超过<br>±0.2                | 不超过<br>±0.1                | 不超过<br>±0.03               | 不超过<br>±0.011              |
|                  | 4.11 | 仪器示值重复性<br>(pH)      | 不大于<br>0.1                 | 不大于<br>0.05                | 不大于<br>0.01                | 不大于<br>0.005               |

## 5 通用技术要求

### 5.1 法制计量管理标志和标识检查

pH计的铭牌应清晰完整，标明其制造厂名、型号规格、出厂编号、制造日期。应有计量器具型式批准标志和编号。

### 5.2 外观及通电检查

pH 计的外表应光洁平整，紧固件无松动。通电后，各功能键、显示部分工作正常。

### 5.3 电极检查

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

## 6 计量器具控制

pH 计的计量器具控制包括首次检定、后续检定和使用中检查。

### 6.1 检定条件

检定条件应满足表 2 的要求。

表 2 检定条件

| 仪器级别    | 室温<br>℃ | 相对湿度<br>% | 标准溶液和电极<br>系统的温度恒定性 | 干扰因素                     |
|---------|---------|-----------|---------------------|--------------------------|
| 0.001 级 | 23±3    | ≤85       | ±0.2 ℃              | 附近无明显的机<br>械振动和强电磁<br>干扰 |
| 0.01 级  | 23±10   | ≤85       |                     |                          |
| 0.1 级   | 23±15   | ≤85       |                     |                          |
| 0.2 级   | 23±15   | ≤85       |                     |                          |

### 6.2 检定用标准及设备

#### 6.2.1 计量标准器

6.2.1.1 有证标准物质：应使用经政府计量行政部门批准的 pH 有证标准物质。0.001 级 pH 计应使用一级标准物质，不确定度不大于 0.005 ( $k=3$ )；其他级别 pH 计可使用二级标准物质，不确定度不大于 0.01 ( $k=3$ )。

6.2.1.2 pH 计检定仪（以下简称检定仪）：0.001 级 pH 计使用 0.000 6 级检定仪。其他级别的 pH 计可使用 0.003 级检定仪。采用蓝牙/WiFi 或其他方式无线连接控制的分体式检定仪，应保证通讯可靠。当采用应用程序检定时，应保证数据计算和转换正确。

#### 6.2.2 主要配套设备

6.2.2.1 温度计：测量范围为 (5~60)℃，测温误差不超过 ±0.1 ℃。

6.2.2.2 恒温水槽：控温范围 (5~60)℃，温度均匀性不超过 ±0.2 ℃，温度波动度不大于 0.2 ℃。

6.2.2.3 天平：实际分度值不大于 0.01 mg，①级。

6.2.2.4 容量瓶：1 L 容量瓶 (3~5) 个，A 级；250 mL 容量瓶 (3~5) 个，B 级。

### 6.3 检定项目

检定项目列于表 3。

表 3 检定项目一览表

| 序号 | 检定项目   |               | 首次检定 | 后续检定 | 使用中检查 |
|----|--------|---------------|------|------|-------|
| 1  | 通用技术要求 | 法制计量管理标志和标识检查 | +    | +    | +     |
| 2  |        | 外观及通电检查       | +    | +    | +     |
| 3  |        | 电极检查          | +    | +    | +     |
| 4  | 计量性能要求 | 显示单元分辨率       | +    | +    | +     |
| 5  |        | 电计 pH 挡示值误差   | +    | +    | -     |
| 6  |        | 电计电压挡示值误差     | +    | +    | -     |
| 7  |        | 输入电流          | +    | +    | -     |
| 8  |        | 输入阻抗引起的示值误差   | +    | +    | -     |
| 9  |        | 近似等效输入阻抗      | +    | +    | -     |
| 10 |        | 温度补偿引起的示值误差   | +    | +    | -     |
| 11 |        | 温度探头测温误差      | +    | +    | -     |
| 12 |        | 电计示值重复性       | +    | +    | -     |
| 13 |        | 仪器示值误差        | +    | +    | +     |
| 14 |        | 仪器示值重复性       | +    | +    | +     |

注：

- 凡需检定的项目用“+”表示，不需检定的项目用“-”表示。
- pH计随机附带温度探头，温度补偿功能同时具备手动温补和自动温补时，可只检定自动温度补偿功能。

## 6.4 检定方法

### 6.4.1 法制计量管理标志和标识的检查

按照 5.1 进行法制计量管理标志和标识的检查。

### 6.4.2 外观及通电检查

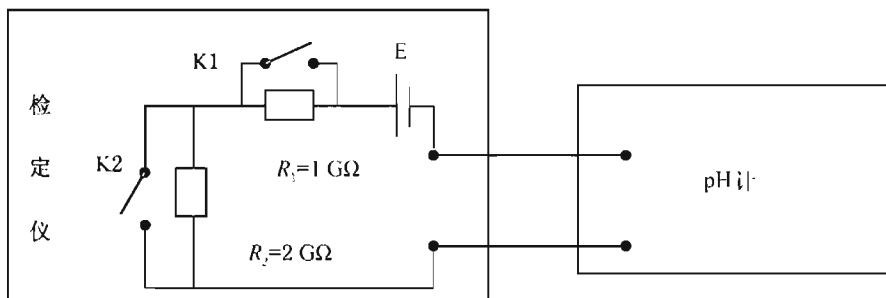
按照 5.2 进行外观及通电检查。

### 6.4.3 电极检查

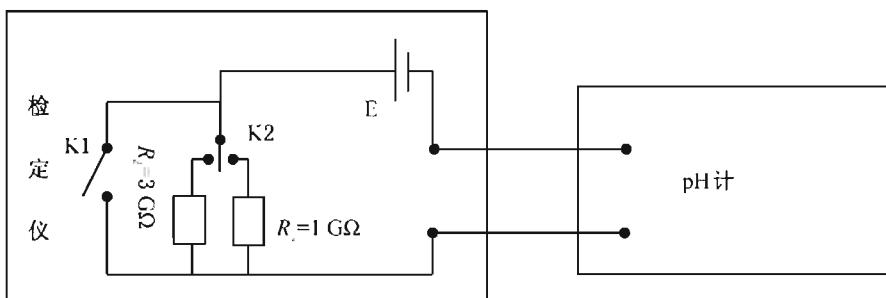
按照 5.3 进行电极检查，并用滤纸擦拭参比电极盐桥，滤纸上应有湿痕或于盐桥口可见析出晶体。

### 6.4.4 显示单元分辨率

通电，记录 pH 计显示单元 pH 挡可读出最小位数。



(a) 高阻串联的检定仪检定线路图



(b) 高阻并联的检定仪检定线路图

图 1 检定线路图

#### 6.4.5 电计 pH 指示值误差

按图 1 线路连接 pH 计和检定仪, 检定仪高阻断开。pH 计选择 pH 测量模式, 温度补偿调节至 25 ℃ (或某一中间温度点)。根据说明书校准 pH 计后, 调节检定仪, 使其输出标准信号  $pH_s$ , 记录 pH 计电计示值。在全量程范围内检定 pH 计每一整数点 pH 值。按单向输入增加和输入减少的方式, 各测量 1 次。按式 (3) 计算每个检定点电计 pH 指示值误差  $\Delta pH$ 。取  $\Delta pH$  绝对值最大者作为此项目的检定结果。

$$\Delta pH = \overline{pH} - (7 - pH_b + pH_s) \quad (3)$$

式中:

$\overline{pH}$  —— pH 计 pH 2 次测量平均值;

$pH_b$  —— 检定仪等电位 pH 值。

#### 6.4.6 电计电压指示值误差

按图 1 线路连接 pH 计和检定仪, 检定仪高阻断开。pH 计选择 mV 测量模式。调节检定仪, 使其输出直流电压信号, 信号输入 pH 计, 记录 pH 计电计示值。直流电压示值检定点为: 0 mV、±1 mV、±10 mV、±100 mV、±500 mV、±1 000 mV、± $E_F$  mV。按单向输入增加和输入减少的方式各测量 1 次, 按式 (4) 计算每个检定点电计直流电压指示值误差  $\Delta E$ 。取  $\Delta E$  绝对值最大者作为此项目的检定结果。

$$\Delta E = \frac{\overline{E} - E_s}{E_F} \times 100\% \quad (4)$$

式中:

$\overline{E}$  —— pH 计电压 2 次测量平均值, mV;

$E_s$  —— 检定仪直流电压标准值, mV;

$E_F$  ——满量程, mV。

#### 6.4.7 输入电流

pH 计温度补偿调至 25 ℃ (或某一中间温度点)。调节检定仪, 使其输出信号为其等电位 pH 值  $pH_D$ 。接入和断开高阻, 分别记录 pH 计电计示值  $pH_1$  和  $pH_2$ 。按式 (5) 计算电计示值变化  $\Delta pH_1$ 。重复测量 3 次, 按式 (6) 计算 pH 计电计的输入电流  $I$ 。

$$\Delta pH_1 = pH_2 - pH_1 \quad (5)$$

$$I = \frac{|\overline{\Delta pH_1}| \times k}{R} \quad (6)$$

式中:

$\overline{\Delta pH_1}$  ——高阻接入前后电计示值变化 3 次测量的平均值;

$k$  ——能斯特方程理论斜率 (见附录 B), V;

$R$  ——检定仪高阻,  $\Omega$ 。

#### 6.4.8 输入阻抗引起的示值误差

按图 1 线路连接 pH 计和检定仪, 检定仪高阻断开。pH 计选择 pH 测量模式, 温度补偿调节至 25 ℃ (或某一中间温度点)。调节检定仪, 使其输出相当于  $(pH_D + 6)$  的信号, 记录 pH 计电计示值  $pH_1$ 。接入高阻 (显示单元分辨力为 0.001 时接入 1 G $\Omega$  高阻, 其他分辨力接入 3 G $\Omega$  高阻)。调节检定仪, 使其输出信号为  $pH_D$ 。调节 pH 计, 使其 pH 示值为 7 (或 pH 计等电位 pH 值)。调节检定仪, 使其再次输出  $(pH_D + 6)$  的信号, 记录 pH 计电计示值  $pH_2$ 。上述操作重复 3 次, 按式 (7) 计算输入阻抗引起的示值误差  $\Delta pH_R$ 。

$$\Delta pH_R = \frac{|\overline{pH_2} - \overline{pH_1}|}{2} \quad (7)$$

式中:

$\overline{pH_1}$ 、 $\overline{pH_2}$  ——分别为高阻接入前后, pH 3 次测量的平均值。

用同样方法检定输入  $(pH_D - 6)$  的信号时, 输入阻抗引起的示值误差  $\Delta pH'_R$ 。取  $\Delta pH_R$  和  $\Delta pH'_R$  中较大者作为此项目的检定结果。

#### 6.4.9 近似等效输入阻抗

取 6.4.8 中  $\Delta pH_R$  和  $\Delta pH'_R$  中值较大者, 按式 (8) 或式 (9) 计算电计的等效输入阻抗  $r$  或  $r'$ 。若  $\Delta pH_R$  和  $\Delta pH'_R$  均为零, 则以 pH 计显示单元分辨力的一半代入公式计算。

$$r = \frac{3R}{\Delta pH_R} \quad (8)$$

$$r' = \frac{3R}{\Delta pH'_R} \quad (9)$$

式中:

$R$  ——检定仪高阻,  $\Omega$ 。

#### 6.4.10 温度补偿引起的示值误差

##### 6.4.10.1 手动温度补偿引起的示值误差

按图 1 线路连接 pH 计和检定仪, 检定仪高阻断开。pH 计选择 pH 测量模式。将温度补偿调至 25 ℃以外的温度。包括温度补偿功能上下限温度在内, 检定的温度点不少于 5 个。在每一检定点, 调节检定仪, 使其输出该温度下相当于  $(\text{pH}_b + 6)$  的信号, 记下 pH 计电计示值。重复测量 2 次。按式(10)计算温度补偿引起的示值误差  $\Delta \text{pH}_T$ 。

$$\Delta \text{pH}_T = \frac{1}{2} \times [\bar{\text{pH}} - (7 - \text{pH}_b + \text{pH}_s)] \quad (10)$$

式中:

$\bar{\text{pH}}$  —— pH 计 pH2 次测量平均值;

$\text{pH}_b$  —— 检定仪等电位 pH 值;

$\text{pH}_s$  —— 检定仪标准值。

#### 6.4.10.2 自动温度补偿引起的示值误差

按图 1 线路连接 pH 计和检定仪, 检定仪高阻断开。pH 计选择 pH 测量模式。将温度计和 pH 计温度探头放至恒温水槽中, 将恒温水槽调温至 25 ℃以外的温度。在(5~60)℃范围内均匀选择不少于 5 个温度点。在每一检定点, 调节检定仪, 使其输出该温度(温度计的标准温度)下相当于  $(\text{pH}_b + 6)$  的信号, 记下电计的 pH 示值、温度示值以及温度计的温度示值。重复测量 2 次。按式(10)计算温度补偿引起的示值误差  $\Delta \text{pH}_T$ 。

#### 6.4.11 温度探头测温误差

将在 6.4.10.2 中所记录的 pH 计温度示值和温度计温度示值, 按式(11)计算 pH 计温度探头在不同温度点的测温误差  $\Delta T$ 。取  $\Delta T$  绝对值最大者作为此项目的检定结果。

$$\Delta T = \bar{T} - \bar{T}_s \quad (11)$$

式中:

$\bar{T}$  —— pH 计温度探头 2 次温度测量的平均值, ℃;

$\bar{T}_s$  —— 温度计 2 次温度测量的平均值, ℃。

#### 6.4.12 电计示值重复性

按图 1 线路连接 pH 计和检定仪, 检定仪高阻断开。pH 计选择 pH 测量模式, 温度补偿调节至 25 ℃(或某一中间温度点)。调节检定仪, 使其输出该温度下相当于  $(\text{pH}_b + 3)$  的信号。接入  $1 \text{ G}\Omega$  高阻, 待 pH 计示值稳定后, 记录 pH 计示值  $\text{pH}_r$ 。重复上述操作 6 次。按式(12)计算电计示值重复性  $s_{\text{pH}}$ 。

$$s_{\text{pH}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\text{pH}_i - \bar{\text{pH}}_b)^2}{n-1}} \quad (12)$$

式中:

$\bar{\text{pH}}_b$  —— pH6 次测量平均值;

$n$  —— 测量次数,  $n=6$ 。

#### 6.4.13 仪器示值误差

选用附录 A 表 A.1 中的 (3~5) 种标准溶液, 置于恒温水槽中恒温。在 pH 计正常工作条件下, 用标准溶液校准, 之后测量另一种校准时未使用的标准溶液。重复上述操作 6 次。按式 (13) 计算 pH 计示值误差  $\Delta pH_s$ 。pH 计校准应尽量选择准确度高的方法, 校准溶液与待测溶液的 pH 之差以不超过 3 为宜。

$$\Delta pH_s = \bar{pH} - pH_{ss} \quad (13)$$

式中:

$\bar{pH}$  ——待测标准溶液 6 次测量平均值;

$pH_{ss}$  ——标准溶液 pH 值。

#### 6.4.14 仪器示值重复性

取 6.4.13 中 6 次测量数据, 按式 (14) 计算 pH 计测量重复性  $s'_{pH}$ 。

$$s'_{pH} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (pH_i - \bar{pH})^2}{n-1}} \quad (14)$$

式中:

$pH_i$  ——待测标准溶液的测量值;

$\bar{pH}$  ——待测标准溶液 6 次测量平均值;

$n$  ——测量次数,  $n = 6$ 。

#### 6.5 检定结果的处理

6.5.1 通用技术要求和计量性能要求均合格的 pH 计, 方为合格仪器。检定合格的 pH 计, 发给检定证书。检定证书上应给出各项目的检定结果和仪器级别。

6.5.2 使用中和修理后的 pH 计, 若电计检定满足规程要求, 但使用该 pH 计原带电极进行整机检定超出规程的规定时, 送检单位可以选送新电极重新进行检定。更换电极后整机检定合格, 仍为合格仪器, 发给检定证书。

6.5.3 当 pH 计无法满足本级别的要求时, 允许降级使用。降至下一级必须符合该级别 pH 计的各项要求。如果降级后仍不满足检定规程的最低要求, 仪器不合格, 发给检定结果通知书, 并注明不合格项目。

#### 6.6 检定周期

检定周期一般不超过 1 年。如果对 pH 计的测量结果有怀疑或 pH 计更换电极及修理后应及时送检。

## 附录 A

**pH 标准溶液**

标准溶液的组成列于表 A.1。一级 pH 标准溶液的 pH 值列于表 A.2。表 A.2 中 pH 值为某次标准物质的认定值。使用时应以所用标准物质证书中实际给出的认定值为准。

表 A.1 pH 标准溶液的组成

| 序号 | 标准物质名称     | 分子式  | 质量摩尔浓度<br>mol·kg <sup>-1</sup> | 配制 1 L 标准<br>溶液所需标准<br>物质的质量<br>g | 配制 1 kg 标准<br>溶液所需标<br>准物质的质量<br>g |
|----|------------|--|--------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| 1  | 四草酸氢钾      | KH <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O | 0.05                           | 12.61                             | 12.71                              |
| 2  | 酒石酸氢钾      | KHC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>                                   | 0.034 1<br>(25 ℃ 饱和)           | 6.4                               | —                                  |
| 3  | 柠檬酸二氢钾     | KH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>                     | 0.05                           | 11.41                             | 11.51                              |
| 4  | 邻苯二甲酸氢钾    | KHC <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>                                   | 0.05                           | 10.12                             | 10.21                              |
| 5  | 磷酸氢二钠      | Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>   | 0.025                          | 3.533                             | 3.549                              |
|    | 磷酸二氢钾      | KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>  | 0.025                          | 3.387                             | 3.402                              |
| 6  | 磷酸氢二钠      | Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>   | 0.030 43                       | 4.302                             | 4.320                              |
|    | 磷酸二氢钾      | KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>  | 0.008 69                       | 1.179                             | 1.183                              |
| 7  | 三羟甲基氨基甲烷盐酸 | (HOCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CNH <sub>2</sub> ·HCl                          | 0.05                           | 7.822                             | 7.880                              |
|    | 三羟甲基氨基甲烷   | (HOCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CNH <sub>2</sub>                               | 0.016 67                       | 2.005                             | 2.019                              |
| 8  | 硼砂         | Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O                | 0.01                           | 3.800                             | 3.814                              |
| 9  | 碳酸钠        | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>  | 0.025                          | 2.640                             | 2.650                              |
|    | 碳酸氢钠       | NaHCO <sub>3</sub>   | 0.025                          | 2.092                             | 2.100                              |
| 10 | 氢氧化钙       | Ca(OH) <sub>2</sub>  | 0.020 3<br>(25 ℃ 饱和)           | 1.5                               | —                                  |

表 A.2 pH 一级标准溶液的 pH 值

| 温度<br>℃ | 0.05<br>mol·kg <sup>-1</sup><br>四草酸<br>氢钾* | 25 ℃ 饱<br>和酒石<br>酸氢钾 | 0.05<br>mol·kg <sup>-1</sup><br>柠檬酸<br>二氢钾 | 0.05<br>mol·kg <sup>-1</sup><br>邻苯二<br>甲酸<br>氢钾 | 0.025<br>mol·kg <sup>-1</sup><br>磷酸<br>二氢钾<br>+<br>0.025<br>mol·kg <sup>-1</sup><br>磷酸氢<br>二钠 | 0.008 695<br>mol·kg <sup>-1</sup><br>磷酸<br>二氢钾<br>+<br>0.030 43<br>mol·kg <sup>-1</sup><br>磷酸氢<br>二钠 | 0.01<br>mol·kg <sup>-1</sup><br>硼砂 | 0.05<br>mol·kg <sup>-1</sup><br>三羟甲基<br>氨基甲烷<br>盐酸<br>+ 0.016 67<br>mol·kg <sup>-1</sup><br>三羟甲基<br>氨基甲烷* | 0.025<br>mol·kg <sup>-1</sup><br>碳酸钠<br>+ 0.025<br>mol·kg <sup>-1</sup><br>碳酸氢钠 | 25 ℃ 饱<br>和氢<br>氧化钙* |
|---------|--|----------------------|--|---|---|--|------------------------------------|---|---|----------------------|
|         |  |                      |  |   |   |  |                                    |   |   |                      |
| 0       | 1.668                                      | —                    | 3.863                                      | 4.006   | 6.981   | 7.534  | 9.458                              | 8.471   | 10.317  | 13.416               |
| 5       | 1.669                                      | —                    | 3.840                                      | 3.999   | 6.949   | 7.500  | 9.391                              | 8.303   | 10.245  | 13.210               |
| 10      | 1.671                                      | —                    | 3.820                                      | 3.996   | 6.921   | 7.472  | 9.330                              | 8.142   | 10.179  | 13.011               |
| 15      | 1.673                                      | —                    | 3.802                                      | 3.996   | 6.898   | 7.448  | 9.276                              | 7.988   | 10.118  | 12.820               |
| 20      | 1.676                                      | —                    | 3.788                                      | 3.998   | 6.879   | 7.429  | 9.226                              | 7.840   | 10.062  | 12.637               |
| 25      | 1.680                                      | 3.559                | 3.776                                      | 4.003   | 6.864   | 7.413  | 9.182                              | 7.699   | 10.012  | 12.460               |
| 30      | 1.684                                      | 3.551                | 3.766                                      | 4.010   | 6.852   | 7.400  | 9.142                              | 7.563   | 9.966   | 12.292               |
| 35      | 1.688                                      | 3.547                | 3.759                                      | 4.019   | 6.844   | 7.389  | 9.105                              | 7.433   | 9.926   | 12.130               |
| 37      | 1.694                                      | 3.547                | 3.756                                      | 4.022   | 6.839   | 7.386  | —                                  | 7.382   | 9.910   | 12.069               |
| 40      | 1.694                                      | 3.547                | 3.754                                      | 4.029   | 6.838   | 7.380  | 9.072                              | 7.307   | 9.889   | 11.975               |
| 45      | 1.700                                      | 3.550                | —  | 4.042   | 6.834   | —  | 9.042                              | 7.186   | —   | 11.828               |
| 50      | 1.706                                      | 3.555                | 3.749                                      | 4.055   | 6.833   | 7.367  | 9.015                              | 7.070   | 9.828   | 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   | 6.891   | —  | 8.839                              | —   | —   | —                    |

注：加 \* 号的标准溶液其最小残余液接界 (pH) 大于 0.01。

## 附录 B

(0~100)℃ 的  $k$  值

(0~100)℃ 范围内，不同温度的理论斜率  $k$  值列于表 B. 1。

表 B. 1 (0~100)℃ 的  $k$  值

| 温度<br>℃ | $k$<br>V   | 温度<br>℃ | $k$<br>V   |
|---------|------------|---------|------------|
| 0       | 0. 054 197 | 50      | 0. 064 118 |
| 5       | 0. 055 189 | 55      | 0. 065 110 |
| 10      | 0. 056 181 | 60      | 0. 066 102 |
| 15      | 0. 057 173 | 65      | 0. 067 094 |
| 20      | 0. 058 165 | 70      | 0. 068 086 |
| 25      | 0. 059 157 | 75      | 0. 069 078 |
| 30      | 0. 060 149 | 80      | 0. 070 070 |
| 35      | 0. 061 141 | 85      | 0. 071 062 |
| 37      | 0. 061 536 | 90      | 0. 072 054 |
| 40      | 0. 062 133 | 95      | 0. 073 046 |
| 45      | 0. 063 126 | 100     | 0. 074 038 |

## 附录 C

## 检定原始记录格式

原始记录编号：

检定证书号：

|   |   |
|---|---|
| 送检单位：   | 生产厂家：   |
| 仪器型号：   | 仪器编号：   |
| pH 量程：  | 电压量程： mV  |
| 温度范围： _____ °C  | 指示电极型号： 电极编号：   |
| 环境温度： _____ °C  | 参比电极型号： 电极编号：   |
| 环境湿度： _____ %RH   | 复合电极型号： 电极编号：   |
| 首次检定： <input type="checkbox"/> 后续检定： <input type="checkbox"/> | 是否强检： <input type="checkbox"/> 是 <input type="checkbox"/> 否 |
| 检定地点：   | 检定日期：   |
| 检定员：  | 核验员：  |

| 检定用标准及设备 | 名称 | 生产厂家 | 型号 | 编号 | 不确定度/<br>准确度/最大允许误差 | 有效期至 | 证书编号 |
|----------|----|------|----|----|---------------------|------|------|
|          |    |      |    |    |                     |      |      |
|          |    |      |    |    |                     |      |      |
|          |    |      |    |    |                     |      |      |
|          |    |      |    |    |                     |      |      |
|          |    |      |    |    |                     |      |      |
|          |    |      |    |    |                     |      |      |

## 1. 通用技术要求

1.1 法制计量管理标志和标识检查：  合格  不合格1.2 外观及通电检查：  合格  不合格1.3 电极检查：  合格  不合格

## 2. 计量性能要求

2.1 显示单元分辨力 (pH)： \_\_\_\_\_。

2.2 电计 pH 指示值误差： 检定仪等电位 pH 值 \_\_\_\_\_ 温度补偿 \_\_\_\_\_ °C

### 2.3 电计电压挡示值误差

检定仪量程: \_\_\_\_\_ mV pH 计量程: \_\_\_\_\_ mV

| 输入标准电位<br>mV | 电计示值/mV |   |    | 检定点电计<br>电压示值误差<br>mV | 检定点电计电<br>压引用误差<br>%FS | 电计电压挡<br>示值误差<br>%FS |
|--------------|---------|---|----|-----------------------|------------------------|----------------------|
|              | 1       | 2 | 平均 |                       |                        |                      |
| 0.000        |         |   |    |                       |                        |                      |
| 1.000        |         |   |    |                       |                        |                      |
| 10.000       |         |   |    |                       |                        |                      |
| 100.000      |         |   |    |                       |                        |                      |
| 500.000      |         |   |    |                       |                        |                      |
| 1 000.000    |         |   |    |                       |                        |                      |
| 2 000.000    |         |   |    |                       |                        |                      |
| -1.000       |         |   |    |                       |                        |                      |
| -10.000      |         |   |    |                       |                        |                      |
| -100.000     |         |   |    |                       |                        |                      |
| -500.000     |         |   |    |                       |                        |                      |
| -1 000.000   |         |   |    |                       |                        |                      |
| -2 000.000   |         |   |    |                       |                        |                      |

## 2.4 电计输入电流

温度补偿 \_\_\_\_\_ °C

| 高阻<br>Ω       | 输入电位<br>mV | 电计示值 (pH) |   |   |    | 输入电流<br>A |
|---------------|------------|-----------|---|---|----|-----------|
|               |            | 1         | 2 | 3 | 平均 |           |
| 0             | 0.000      |           |   |   |    |           |
| $\times 10^9$ | 0.000      |           |   |   |    |           |

## 2.5 电计输入阻抗引起的示值误差和近似等效输入阻抗

温度补偿 \_\_\_\_\_ °C

| 高阻<br>Ω       | 输入信号<br>pH <sub>b</sub> +6 | 电计示值 (pH) |   |   |    | $\Delta pH_R$<br>(pH)  | 近似等效<br>输入阻抗 |
|---------------|----------------------------|-----------|---|---|----|------------------------|--------------|
|               |                            | 1         | 2 | 3 | 平均 |                        |              |
| 0             |                            |           |   |   |    |                        |              |
| $\times 10^9$ |                            |           |   |   |    |                        |              |
| 高阻<br>Ω       | 输入信号<br>pH <sub>b</sub> -6 | 电计示值 (pH) |   |   |    | $\Delta pH'_R$<br>(pH) |              |
|               |                            | 1         | 2 | 3 | 平均 |                        |              |
| 0             |                            |           |   |   |    |                        |              |
| $\times 10^9$ |                            |           |   |   |    |                        |              |

## 2.6 温度补偿引起的示值误差和温度探头测温误差

温度补偿类型： 手动  自动 

| 温度补<br>偿示值<br>℃ | 恒温水<br>浴示值<br>℃ | 输入信号<br>pH <sub>b</sub> +6 | 电计示值 (pH) |   |    | $\Delta pH_T$<br>(pH) | 温度探头<br>测温误差 |
|-----------------|-----------------|----------------------------|-----------|---|----|-----------------------|--------------|
|                 |                 |                            | 1         | 2 | 平均 |                       |              |
|                 |                 |                            |           |   |    |                       |              |
|                 |                 |                            |           |   |    |                       |              |
|                 |                 |                            |           |   |    |                       |              |
|                 |                 |                            |           |   |    |                       |              |
|                 |                 |                            |           |   |    |                       |              |

## 2.7 电计示值重复性

高阻： $1 \times 10^9 \Omega$ 

| 输入信号<br>pH <sub>b</sub> +3 | 电计示值 (pH) |   |   |   |   |   | 示值重复性 |
|----------------------------|-----------|---|---|---|---|---|-------|
|                            | 1         | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |       |
|                            |           |   |   |   |   |   |       |

## 2.8 仪器示值误差及重复性

| 液温           | pH 有证标准物质<br>(pH) |                | 认定值<br>(pH) | pH 计测量值<br>(pH) | 平均值<br>(pH) | 示值误差<br>(pH) | 重复性<br>(pH) |
|--------------|-------------------|----------------|-------------|-----------------|-------------|--------------|-------------|
| <u>  </u> °C | 校准点 1             | CRM 编号：<br>批号： |             |                 |             |              |             |
|              | 校准点 2             | CRM 编号：<br>批号： |             |                 |             |              |             |
|              | 待测溶液              | CRM 编号：<br>批号： |             |                 |             |              |             |

结论：该 pH 计符合 \_\_\_\_\_ 级别。

注：采用应用程序检定时，电子版原始记录应满足本规程对原始记录格式的要求，并确保计算和数据转换正确。检定结束时，电子版原始记录应保存成 PDF 或其他不可更改的格式。

## 附录 D

## 检定证书/检定结果通知书内页格式式样

## D.1 检定证书/检定结果通知书第2页

| 证书编号：××××××××-××× |      |                       |                 |      |
|-------------------|------|-----------------------|-----------------|------|
| 检定机构授权说明：         |      |                       |                 |      |
| 检定环境条件及地点：        |      |                       |                 |      |
| 温度                | ℃    | 地点                    |                 |      |
| 相对湿度              | %    | 其他                    |                 |      |
| 检定使用的计量（基）标准装置    |      |                       |                 |      |
| 名称                | 测量范围 | 不确定度/准确度<br>等级/最大允许误差 | 计量（基）标<br>准证书编号 | 有效期至 |
|                   |      |                       |                 |      |
| 检定使用的标准器          |      |                       |                 |      |
| 名称                | 测量范围 | 不确定度/准确度<br>等级/最大允许误差 | 检定/校准<br>证书编号   | 有效期至 |
|                   |      |                       |                 |      |
| 第×页 共×页           |      |                       |                 |      |

## D.2 检定证书第3页式样（以一台0.01级pH计为例）

证书编号：×××××××-×××

## 检 定 结 果

一、法制计量管理标志和标识的检查：合格。

二、外观及通电检查：合格。

三、电极检查：合格。

四、计量性能检定结果：

| 检定项目 |                  | 0.01级pH计<br>计量性能要求      | 检定结果                        |
|------|------------------|-------------------------|-----------------------------|
| 1    | 显示单元分辨力 (pH)     | 不低于0.01                 | 0.01                        |
| 2    | 电计pH挡示值误差 (pH)   | 不超过±0.02                | (0~14) 范围：0.01              |
| 3    | 电计电压挡示值误差        | 不超过±0.1%FS              | (0~2 000) mV 范围：<br>0.05%FS |
| 4    | 输入电流             | 不大于 $1\times10^{-12}$ A | $0.3\times10^{-12}$ A       |
| 5    | 输入阻抗引起的示值误差 (pH) | 不大于0.01                 | 0.00                        |
| 6    | 近似等效输入阻抗         | 不小于 $1\times10^{12}$ Ω  | $1.8\times10^{12}$ Ω        |
| 7    | 温度补偿引起的示值误差 (pH) | 不超过±0.01                | 0.00                        |
| 8    | 电计示值重复性 (pH)     | 不大于0.01                 | 0.00                        |
| 9    | 温度探头测温误差         | 不超过±0.5 °C              | 0.17 °C                     |
| 10   | 仪器示值误差 (pH)      | 不超过±0.03                | -0.02                       |
| 11   | 仪器示值重复性 (pH)     | 不大于0.01                 | 0.00                        |

五、结论：该仪器符合0.01级。

(以下空白)

第×页 共×页

## D.3 检定结果通知书第3页（以一台显示单元分辨力为0.01的pH计为例）

证书编号：××××××××-×××

## 检 定 结 果

一、法制计量管理标志和标识的检查：合格。

二、外观及通电检查：合格。

三、电极检查：合格。

四、计量性能检定结果：

| 检定项目 |                 | 0.01级pH计<br>计量性能要求      | 检定结果                        |
|------|-----------------|-------------------------|-----------------------------|
| 1    | 显示单元分辨力(pH)     | 不低于0.01                 | 0.01                        |
| 2    | 电计pH挡示值误差(pH)   | 不超过±0.02                | (0~14) 范围：0.01              |
| 3    | 电计电压挡示值误差       | 不超过±0.1%FS              | (0~±2 000) mV<br>范围：0.00%FS |
| 4    | 输入电流            | 不大于 $1\times10^{-12}$ A | $0.3\times10^{-12}$ A       |
| 5    | 输入阻抗引起的示值误差(pH) | 不大于0.01                 | 0.04                        |
| 6    | 近似等效输入阻抗        | 不小于 $1\times10^{12}$ Ω  | $0.2\times10^{12}$ Ω        |
| 7    | 温度补偿引起的示值误差(pH) | 不超过±0.01                | 0.00                        |
| 8    | 电计示值重复性(pH)     | 不大于0.01                 | 0.00                        |
| 9    | 温度探头测温误差        | 不超过±0.5 °C              | -0.2 °C                     |
| 10   | 仪器示值误差(pH)      | 不超过±0.03                | -0.03                       |
| 11   | 仪器示值重复性(pH)     | 不大于0.01                 | 0.005                       |

五、结论：输入阻抗引起的示值误差和近似等效输入阻抗不满足检定规程最低要求，该仪器不合格。

(以下空白)

第×页 共×页

中华人民共和国  
国家计量检定规程  
实验室 pH(酸度)计

JJG 119—2018

国家市场监督管理总局发布

\*

中国质检出版社出版发行  
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)  
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址:www.spc.org.cn

服务热线:100-168-0010

2019年4月第一版

\*

书号:155066·J 3365

版权专有 侵权必究



JJG 119-2018