

# 中华人民共和国海洋行业标准

HY/T 098—2007

## 海水 pH 测量仪检测方法

Test method of seawater pH analyzer

2007-12-19 发布

2008-01-01 实施

国家海洋局 发布

## 前 言

本标准中的附录 A 为规范性附录,附录 B、附录 C、附录 D、附录 E 为资料性附录。

本标准由国家海洋标准计量中心提出。

本标准由全国海洋标准化技术委员会(SAC/TC 283)归口。

本标准起草单位:国家海洋标准计量中心。

本标准主要起草人:王爱军、王聪、高占科、隋军、李明钊。

# 海水 pH 测量仪检测方法

## 1 范围

本标准规定了海水 pH 测量仪(以下简称 pH 仪)的检测项目、检测设备、检测环境条件、检测方法和检测报告编写的要求。

本标准适用于海水 pH 测量仪的检测。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

HY 016.2	海洋仪器基本环境试验方法	低温试验
HY 016.3	海洋仪器基本环境试验方法	低温贮存试验
HY 016.4	海洋仪器基本环境试验方法	高温试验
HY 016.5	海洋仪器基本环境试验方法	高温贮存试验
HY 016.8	海洋仪器基本环境试验方法	交变湿热试验
HY 016.11	海洋仪器基本环境试验方法	振动试验
HY 016.12	海洋仪器基本环境试验方法	冲击试验
HY 016.13	海洋仪器基本环境试验方法	连续冲击试验
HY 016.14	海洋仪器基本环境试验方法	倾斜摇摆试验
HY 016.15	海洋仪器基本环境试验方法	水静压力试验

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

**海水 pH 测量仪 seawater pH analyzer**

用于测量海水 pH 值的仪器。

注:改写 HY/T 008—1992,定义 04-024。

## 4 技术要求

### 4.1 外观

pH 仪外观要求如下:

- a) pH 仪的外壳和表层的漆层、镀层等应色泽均匀、光滑牢固,不应有明显的擦伤、锈蚀、漏底、裂纹及起泡现象;
- b) pH 仪电极引线连接应可靠,保护罩应安装牢固,各紧固件、接插件不应有松动现象;
- c) pH 仪的内参比电极和玻璃电极均应浸入内充液中。盐桥孔隙内应无吸附固体杂质。

### 4.2 计量性能

pH 仪计量性能要求如下:

- a) 测量范围:4~10;
- b) 示值误差:±0.1;
- c) 重复性:±0.05。

5 检测项目

- pH 仪检测项目如下：
- a) 外观检查；
  - b) 计量性能检测：示值误差、重复性；
  - c) 环境适应性检测。

6 检测设备

pH 仪计量性能检测设备见表 1。

表 1 pH 仪计量性能检测设备一览表

序号	设备名称	技术指标
1	pH 有证标准物质	邻苯二甲酸氢钾(4.003)、混合磷酸盐(6.864)、硼酸(9.182)标准溶液，或者按照附录 A 的要求配制 pH 标准缓冲溶液
2	分析天平	最小分度值 0.001 g
3	海水恒温槽	控温波动度不大于 0.05℃，恒温范围(5~35)℃
4	pH 测量仪检测专用装置	参见附录 C
5	精密温度计	测量范围(0~50)℃，最小分度值 0.01℃

注：除非另作说明，本方法中所用试剂均为分析纯(AR)，水为蒸馏水或等效纯水。

7 检测环境条件

- pH 仪检测环境要求如下：
- a) 环境温度(20±5)℃；
  - b) 相对湿度不大于 85%；
  - c) 供电电源为交流(220±20)V，(50±2.5)Hz；
  - d) 应无影响 pH 仪正常工作的电磁干扰。

8 检测方法

8.1 外观检查

按 4.1 的要求，采用目测和手感的方法检查 pH 仪的外观。

8.2 计量性能检测

8.2.1 示值误差检测

示值误差检测步骤如下：

- a) 采用国家二级邻苯二甲酸氢钾、混合磷酸盐、硼酸标准物质配制标准缓冲溶液，或按照附录 A 的要求配制标准缓冲溶液。
- b) 在环境温度(20±5)℃条件下，按照 pH 仪的操作规则，用蒸馏水清洗 pH 探头 3 次，用滤纸吸干。将混合磷酸盐标准物质溶液和 pH 测量电极置于 pH 检测专用装置中，平行测量 3 次并记录数据，取其平均值作为 pH 仪的最终测量结果。根据上述操作依次测量邻苯二甲酸氢钾、硼酸标准溶液。
- c) 将混合磷酸盐标准缓冲溶液和 pH 测量电极置于检测专用容器中，并一同放入恒温海水槽内。分别调节装置内水温至 10℃、20℃、30℃，待温度充分平衡、仪器示值稳定后，平行测量 3 次并记录仪器示值，取其算术平均值作为 pH 仪的最终测量结果。

- d) 上述试验中依据精密温度计测出的温度值,参照附录 B,查得在不同温度下该标准溶液的标准 pH 值。
- e) 按公式(1)计算 pH 仪的示值误差:

$$\Delta pH_j = pH_{jp} - pH_{js} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

$\Delta pH_j$ ——pH 仪第  $j$  个检测点上 pH 示值误差;

$pH_{jp}$ ——pH 仪第  $j$  个检测点上 pH 测量的算术平均值;

$pH_{js}$ ——在第  $j$  个检测点上的标准 pH 值。

8.2.2 重复性检测

在环境温度(20±5)℃条件下,按照 pH 仪的操作规则,重复 8.2.1 中 b)和 d)的操作,测量混合磷酸盐、邻苯二甲酸氢钾、硼酸的标准缓冲溶液,每种标准溶液测量次数不少于 6 次。

按公式(2)计算 pH 仪的重复性:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (pH_i - pH_p)^2}{n - 1}} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

$\sigma$ ——pH 仪测量的实验偏差;

$pH_i$ ——pH 仪的第  $i$  次测量值;

$pH_p$ ——pH 仪测量值的算术平均值;

$n$ ——测量次数。

8.3 环境适应性检测

8.3.1 环境试验

根据 pH 仪的使用环境条件确定具体的环境试验项目。pH 仪环境试验方法见表 2。

表 2 pH 仪环境试验方法

序号	环境试验项目	环境试验方法
1	低温贮存试验	按 HY 016.3 中规定的方法
2	低温试验	按 HY 016.2 中规定的方法
3	高温贮存试验	按 HY 016.5 中规定的方法
4	高温试验	按 HY 016.4 中规定的方法
5	冲击试验	按 HY 016.12 中规定的方法
6	倾斜摇摆试验	按 HY 016.14 中规定的方法
7	连续冲击试验	按 HY 016.13 中规定的方法
8	振动试验	按 HY 016.11 中规定的方法
9	交变湿热试验	按 HY 016.8 中规定的方法
10	水静压力试验	按 HY 016.15 中规定的方法

8.3.2 计量性能验证试验

环境试验后,应按 8.2 的规定再次进行计量性能检测。

9 检测报告

检测报告应准确、清晰、明确、客观地报告每一项检测结果,应包括下列信息:

- a) 标题名称为“检测报告”;

- b) 检测机构的名称和地址,进行检测的地点;
- c) 检测报告的惟一性标识和每一页上的标识,以确保能够识别该页是属于检测报告的一部分,以及表明检测报告结束的清晰标识;
- d) 客户的名称和地址;
- e) 被检仪器名称、型号/规格、出厂编号、制造单位;
- f) 检测所依据的技术文件;
- g) 检测报告批准人的姓名、职务、签字或等效的标识;
- h) 检测员和核验员的签字或等效的标识;
- i) 被检仪器的描述、状态;
- j) 检测所使用的标准仪器名称、型号/规格、技术指标;证书编号;
- k) 检测时间、地点,检测时的环境条件;
- l) 检测结果。

检测记录表格式参见附录 D。

检测报告格式参见附录 E。

附 录 A  
(规范性附录)  
pH 标准溶液的制备

A.1 试剂材料

除非另作说明,本方法中所用试剂均为分析纯(AR),水为蒸馏水或等效纯水。

A.2 当采用国家一级或二级标准物质时,pH 标准缓冲溶液应按其说明书的要求配制。

A.3 pH 标准缓冲溶液配制

A.3.1 邻苯二甲酸氢钾标准缓冲溶液: $c=0.05\text{ mol/L}$ ( $25^{\circ}\text{C}$ ,pH 值=4.003)

称取 5.10 g 邻苯二甲酸氢钾( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ),预先在( $115\pm 5$ ) $^{\circ}\text{C}$ 烘干(2~3)h,置于干燥器中冷却至室温,溶于蒸馏水,全量转入 500 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至标线,混匀。保存于聚乙烯瓶中。

A.3.2 0.025 mol/L 磷酸二氢钾( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )和 0.025 mol/L 磷酸氢二钠( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ )混合标准缓冲溶液( $25^{\circ}\text{C}$ ,pH 值=6.864)

称取 3.40 g 磷酸二氢钾( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )和 3.55 g 磷酸氢二钠( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ),预先在( $115\pm 5$ ) $^{\circ}\text{C}$ 烘干(2~3)h,置于干燥器中冷却至室温。溶于蒸馏水,全量转入 1 000 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至标线,混匀。保存于聚乙烯瓶中。

A.3.3 0.008 695 mol/L 磷酸二氢钾( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )和 0.030 43 mol/L 磷酸氢二钠( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ )混合标准缓冲溶液( $25^{\circ}\text{C}$ ,pH 值=7.413)

迅速称取 1.18 g 磷酸二氢钾( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )和 4.31 g 磷酸氢二钠( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ )预先在( $115\pm 5$ ) $^{\circ}\text{C}$ 烘干(2~3)h,置于干燥器中冷却至室温。溶于蒸馏水,全量转入 1 000 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至标线,混匀。保存于聚乙烯瓶中。

A.3.4 硼砂标准缓冲溶液: $c(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})=0.010\text{ mol/L}$ ( $25^{\circ}\text{C}$ ,pH 值=9.182)

称取 1.91 g 硼砂(预先在盛有蔗糖饱和溶液的干燥器中平衡两昼夜),溶于刚煮沸冷却的蒸馏水,全量转入 500 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至标线,混匀。分装于 5 个 100 mL 聚乙烯瓶中,瓶口用石蜡熔封,有效期为 3 个月。

附 录 B  
(资料性附录)

标准缓冲溶液的 pH 值随温度的变化

(0~45)℃标准缓冲溶液的 pH 值见表 B.1。

表 B.1 (0~45)℃标准缓冲溶液的 pH 值

温度/ ℃	邻苯二甲酸氢钾 标准缓冲溶液	混合磷酸盐 标准缓冲溶液	硼酸 标准缓冲溶液
0	4.006	6.984	9.458
5	3.999	6.949	9.391
10	3.996	6.921	9.330
20	3.998	6.879	9.226
25	4.003	6.864	9.182
30	4.010	6.852	9.142
35	4.019	6.844	9.105
40	4.029	6.838	9.072
45	4.042	6.834	9.042



附 录 C  
(资料性附录)

海水 pH 测量仪检测专用装置

海水 pH 测量仪检测专用装置是利用聚乙烯材质的瓶子改做的,体积大约为 60 mL,如图 C. 1 所示。



图 C. 1 海水 pH 测量仪检测专用瓶



表 D.2 pH 仪环境试验记录表格式

仪器 名称		试验 项目	
试验 日期		试验 依据	
试 验 条 件			
检 测 情 况			

室温  
检测员

相对湿度  
核验员

年    月    日

附录 E  
(资料性附录)  
检测报告格式

检测报告首页格式见图 E. 1。检测报告内页格式见图 E. 2、图 E. 3。

单位名称

检测报告

报告编号:

委托单位

委托单位地址

产品名称

型号 / 规格

出厂编号

制造单位

发证日期

(检测专用章)

批准人 (签字)

姓名 (正体)

职务

地址:

邮编:

传真:

电话:

图 E. 1 检测报告首页格式

检测所使用的主要计量器具和设备									
名称		型号 / 规格		不确定度或准确度等级 或最大允许误差				证书编号	
检测时间、 地点及其环境条件									
地点：					时间：				
温度：					相对湿度：				
计 量 性 能 检 测 结 果									
温度 ℃	标准值	pH 仪示值				示值误差			
		1	2	3	平均值				
温度 ℃	标准值	pH 仪示值						重复性	
		1	2	3	4	5	6		平均值
检测结果的不确定度描述：									

检测员

核验员

图 E.2 检测报告计量性能检测结果内页格式

检测所使用的主要计量器具和设备			
名称	型号 / 规格	不确定度或准确度等级 或最大允许误差	证书编号
检测时间、 地点及其环境条件			
地点:		时间:	
温度:		相对湿度:	
环境适应性检测结果			

检测员

核验员

图 E.3 检测报告环境适应性检测结果内页格式

参 考 文 献

[1] GB 17378.4—1998 海洋监测规范 第4部分:海水分析  
[2] GB/T 12763.4—1991 海洋调查规范 海水化学要素观测  
[3] HJ/T 96—2003 pH水质自动分析仪技术要求  
[4] HY/T 008—1992 海洋仪器术语  
[5] JJG 390—2005 船用pH计检定规程  
[6] JJG 715—1991 水质综合分析仪检定规程

---