



中华人民共和国国家计量检定规程

JJG 919—2008

pH 计检定仪

Verificating Meter for pH Meters

2008-10-14 发布

2009-04-14 实施

国家质量监督检验检疫总局 发布

pH 计检定仪检定规程

**Verification Regulation of
Verifying Meter for pH Meters**

JJG 919—2008
代替 JJG 919—1996

本规程经国家质量监督检验检疫总局于 2008 年 10 月 14 日批准，并自 2009 年 4 月 14 日起施行。

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

参加起草单位：内蒙古自治区计量测试研究院

国防科工委化学计量一级站

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）

参加起草人：

宁 铨（内蒙古自治区计量测试研究院）

王曙光（国防科工委化学计量一级站）

陈方汀（国防科工委化学计量一级站）

目 录

1 范围	(1)
2 引用文献	(1)
3 概述	(1)
4 计量性能要求	(1)
4.1 零点偏移	(1)
4.2 电位示值误差	(1)
4.3 pH 示值误差	(1)
4.4 温度补偿器误差	(2)
4.5 示值稳定性	(2)
4.6 高阻器的阻值	(2)
5 通用技术要求	(2)
5.1 外观	(2)
5.2 其他	(2)
6 计量器具控制	(2)
6.1 检定条件	(2)
6.2 检定项目和检定方法	(3)
6.3 检定结果的处理	(6)
6.4 检定周期	(6)
附录 A (0~100)℃的 k 值	(7)
附录 B 原始检定记录格式	(8)

pH 计检定仪检定规程

1 范围

本规程适用于 pH 计检定仪的首次检定、后续检定和使用中检验。

2 引用文献

本规程引用下列文献：

JJF 1001—1998《通用计量术语及定义》

使用本规程时应注意使用上述引用文献的现行有效版本。

3 概述

pH 计检定仪是一种标准直流电压信号输出装置，主要用于检定各种实验室 pH 计、便携式 pH 计和实验室通用离子计的电计部分。pH 计检定仪通常由两部分组成，一是 pH 计检定仪的标准直流电压信号发生系统，二是 pH 计检定仪的高阻器，也可称为 pH 计输入阻抗检测系统。pH 计检定仪高阻器应能分别输出 $1\text{ G}\Omega$ 和 $3\text{ G}\Omega$ 的阻值（仅在检定次于 0.001 级 pH 计的输入阻抗时，检定仪高阻器阻值取为 $3\text{ G}\Omega$ 。）。图 1 是 pH 计检定仪的结构简图。

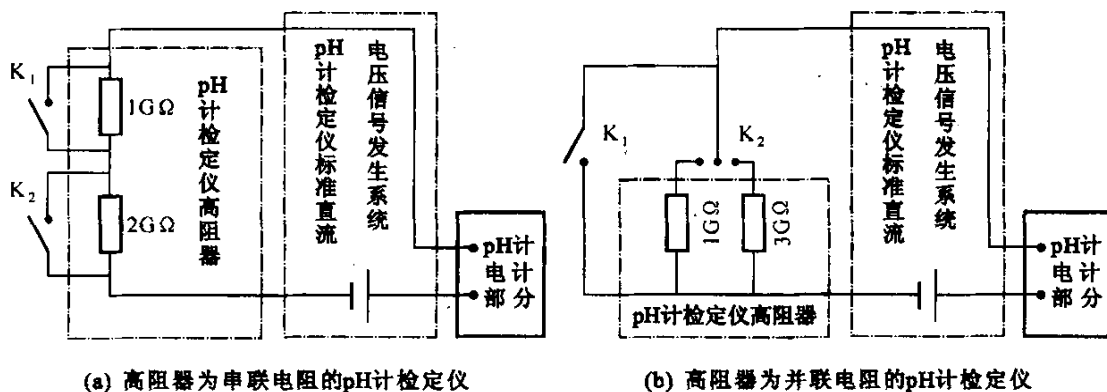


图 1 pH 计检定仪的结构简图

4 计量性能要求

4.1 零点偏移

pH 计检定仪（以下简称检定仪）的零点偏移应不超过表 1 的规定。

4.2 电位示值误差

在量程范围内任一点上，检定仪的电位示值误差应不超过表 1 的规定。

4.3 pH 示值误差

在量程范围内任一点上，检定仪的 pH 示值误差应不超过表 1 的规定。

4.4 温度补偿器误差

在任一补偿温度下，检定仪的温度补偿器误差应不超过表 1 的规定。

4.5 示值稳定性

检定仪的示值稳定性应不超过表 1 的规定。

4.6 高阻器的阻值

检定仪的高阻器应符合表 1 规定。检定仪的高阻器输出有两种，分别为 $1\text{ G}\Omega$ 和 $3\text{ G}\Omega$ 。

表 1 检定项目和计量性能要求

项 目 \ 检定仪准确度级别	0.003 级	0.000 6 级
零点偏移/mV	± 0.10	± 0.03
电位示值误差	$\pm 0.03\% \text{FS}$	$\pm 0.01\% \text{FS}$
pH 示值误差 (pH)	± 0.003	$\pm 0.000 6$
温度补偿器误差 (pH)	± 0.003	$\pm 0.000 6$
示值稳定性 (pH)	0.002	0.000 3
高阻器误差	$\pm 10\%$	$\pm 10\%$
可检 pH 计级别	0.01 级以及次于 0.01 级的各级 pH 计的电计检定	0.001 级以及次于 0.001 级的各级 pH 计的电计检定

5 通用技术要求

5.1 外观

5.1.1 检定仪外表应光洁平整，色泽均匀，各功能键应能正常工作，各紧固件无松动，面板显示应清晰完整。检定仪附件、输出线、电源线等应配套齐全。智能检定仪的自检功能、状态检验功能应正常。

5.1.2 检定仪应清晰标明其制造厂名、商标、名称、型号、规格、出厂编号以及出厂日期。

5.2 其他

检定仪的检定专用线应使用高绝缘输出接头、屏蔽导线等，在检定回路中应有良好的屏蔽和接地措施。

6 计量器具控制

6.1 检定条件

6.1.1 检定的环境条件应符合表 2 的规定。

表 2 检定的环境条件

仪器级别	室温/℃	相对湿度/%	供电电源		干扰因素
			交流电源电压偏差/V	供电频率偏差/Hz	
0.000 6	20±3	20~80	±10% U	±2% f	附近无强的机械振动和电磁干扰
0.003	20±5	20~80	±10% U	±2% f	

6.1.2 实验室应有良好的接地装置。

6.1.3 数字电压表直流电压的最大允许误差绝对值应不大于检定仪输出电压最大允许误差绝对值的 1/3，内阻不小于 3 GΩ。检定 pH 计检定仪前，数字电压表的零电势需清零。

6.1.4 检定仪在进行计量性能检定前，应根据仪器厂家说明书中的要求，对仪器进行预热。

6.1.5 (30.00±0.03) MΩ 带有屏蔽盒的专用取样电阻。

6.2 检定项目和检定方法

本规程中规定的各种检定项目列于表 3。

表 3 检定项目一览表

检定项目	首次检定	后续检定	使用中检验	备注
外观检查	+	+	+	凡需检定的项目用“+”表示，不需检定的项目用“-”表示
零点偏移	+	+	+	
电位示值误差	+	+	+	
pH 示值误差	+	+	+	
温度补偿器误差	+	+	—	
示值稳定性	+	+	—	
高阻器阻值	+	+	—	
* 有自清零功能的检定仪可不做此项。				

6.2.1 外观检查

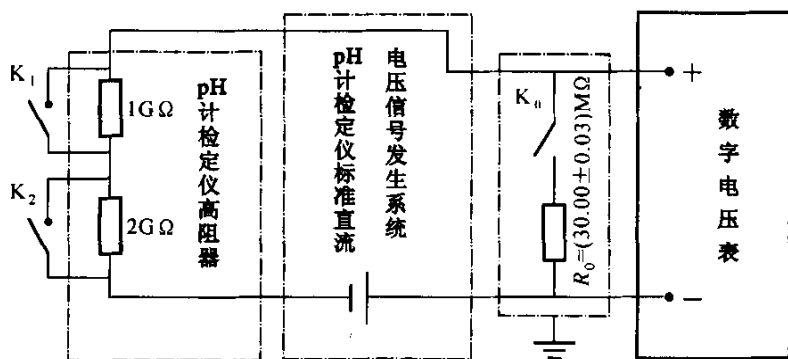
符合 5.1 的要求。

6.2.2 零点偏移的检定

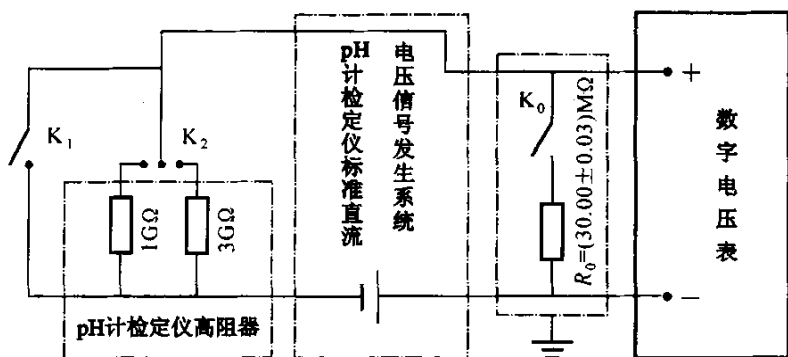
按图 2 接好线路，开关 K₀ 断开，即取样电阻 R₀ 开路。调节 K₁、K₂ 使检定仪高阻器短路。调节检定仪，使其输出零电位信号，记录数字电压表读数，测量两次，两次数字电压表读数的平均值为检定仪零点偏移。

6.2.3 电位示值误差的检定

按图 2 接好线路，开关 K₀ 断开，即取样电阻 R₀ 开路。调节 K₁、K₂ 使检定仪高阻器短路。数字电压表清零，有自清零功能的检定仪进行自清零。调节检定仪，使其输出电位信号 E_{示值}，数字电压表测量电位信号，记录数字电压表读数。电位示值误差的检



(a) 高阻器为串联电阻的检定仪的检定原理图



(b) 高阻器为并联电阻的检定仪的检定原理图

图2 检定原理图

定点为：0，±1，±2，±4，±10，±20，±40，±100，±200，±300，±400，±500，±600，±700，±800，±900mV，…，直至检定仪电位示值上、下限。分别按输出增加和输出减少的方法各测一次，计算数字电压表两次读数的平均值 $E_{\text{实际}}$ 。按式（1）计算检定仪电位示值误差 $\Delta E_{\text{示值}}$ ：

$$\Delta E_{\text{示值}} = \frac{E_{\text{示值}} - E_{\text{实际}}}{E_{\text{满量程}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中： $E_{\text{示值}}$ ——检定仪电位输出信号，mV；

$E_{\text{实际}}$ ——数字电压表两次读数的平均值，mV；

$E_{\text{满量程}}$ ——检定仪电位输出信号的满量程，mV。

6.2.4 pH 示值误差的检定

按图2接好线路，开关 K_0 断开，即取样电阻 R_0 开路。调节 K_1 、 K_2 使检定仪高阻器短路。将检定仪温度补偿器置于 25.0℃，调节检定仪，使其输出信号为 pH_{等电位值}（即检定仪的零电位，对应于 pH 计的等电位值）。清除检定回路中的零电势。调节检定仪，使其输出其他检定点的 pH_{示值}，记下数字电压表的读数。分别用输出增加和减少的方法各测量一次，取两次读数的平均值为 $E_{\text{实际}}$ 。在（pH_{等电位值} ± 1）之间每隔 0.2 pH 检定一点，其后每隔 1 pH 检定一点，直至检定仪 pH 示值的上限和下限。按式（2）计

算检定仪的 pH 示值误差 $\Delta \text{pH}_{\text{示值}}$ ：

$$\Delta \text{pH}_{\text{示值}} = \left| \text{pH}_{\text{示值}} - \text{pH}_{\text{等电位值}} \right| - \frac{|E_{\text{实际}}|}{59.157} \quad (2)$$

式中： $E_{\text{实际}}$ ——数字电压表两次读数的平均值，mV。

6.2.5 温度补偿器示值误差的检定

按图 2 接好线路，开关 K_0 断开，即取样电阻 R_0 开路。调节 K_1 、 K_2 使检定仪高阻器短路。将检定仪温度补偿器置于 25.0°C （或温度补偿器某一中间温度点），清除检定回路中的零电势。调节检定仪使其输出 $(\text{pH}_{\text{等电位值}} + 6)$ 单位的信号，检定仪在 $(\text{pH}_{\text{等电位值}} + 6)$ 的示值误差应符合表 1 规定。然后分别将温度补偿器调至在其他的温度进行检定，检定点应根据需要选择包括温度补偿器上、下两个温度端点在内的温度标称值，每隔 10°C 进行检定。在各检定点温度下，检定仪都输出相当于 $(\text{pH}_{\text{等电位值}} + 6)$ 单位的信号，然后记下数字电压表读数。分别按输出增加和输出减少的方法各测一次，计算两次读数的平均值 $E_{\text{实际}}$ 。按式 (3) 计算出检定仪在 6pH 单位的温度补偿误差 $\Delta \text{pH}'_{\text{温度}}$ ：

$$\Delta \text{pH}'_{\text{温度}} = 6 - \frac{|E_{\text{实际}}|}{k} \quad (3)$$

式中： $E_{\text{实际}}$ ——数字电压表两次读数的平均值，mV；

k ——玻璃电极的 Nernst 斜率，mV。

然后按式 (4) 将 6pH 单位的温度补偿器误差换算成 3pH 单位的温度补偿器误差 $\Delta \text{pH}_{\text{温度}}$ ：

$$\Delta \text{pH}_{\text{温度}} = \frac{1}{2} \Delta \text{pH}'_{\text{温度}} \quad (4)$$

6.2.6 示值稳定性的检定

按图 2 接好线路，开关 K_0 断开，即取样电阻 R_0 开路。调节 K_1 、 K_2 使检定仪高阻器短路。检定仪温度补偿器放至 25°C ，调节检定仪，使其输出 $\text{pH}_{\text{等电位值}}$ 单位的信号，清除检定回路中的零电势，记下数字电压表读数 E_0 ；再使其输出 $(\text{pH}_{\text{等电位值}} + 7)$ 单位的信号，记下数字电压表读数 E_a 。每隔半小时测量一次 E_0 与 E_a 值，直至 1.5 h。按式 (5) 和式 (6) 计算检定仪在 $\text{pH}_{\text{等电位值}}$ 和 $(\text{pH}_{\text{等电位值}} + 7)$ 两点的示值稳定性 ΔpH_0 、 ΔpH_a ：

$$\Delta \text{pH}_0 = \frac{E_{0\text{max}} - E_{0\text{min}}}{59.157} \quad (5)$$

$$\Delta \text{pH}_a = \frac{E_{a\text{max}} - E_{a\text{min}}}{59.157} \quad (6)$$

式中： $E_{0\text{max}}$ 、 $E_{0\text{min}}$ ——分别是 E_0 四次测量数据的最大值和最小值，mV；

$E_{a\text{max}}$ 、 $E_{a\text{min}}$ ——分别是 E_a 四次测量数据的最大值和最小值，mV。

6.2.7 高阻器阻值的检定

按图 2 接好线路，开关 K_0 断开，即取样电阻 R_0 开路。调节 K_1 、 K_2 使检定仪高阻器短路。调节检定仪使其输出相当于 1 000 mV 的信号，记下数字电压表读数 E_0 。

开关 K_0 接通，即取样电阻 R_0 接通。调节 K_1 、 K_2 ，使检定仪高阻器输出为 R_1 ，记

下数字电压表读数 E_1 。重复测量 3 次, 计算三次测量的平均值 $\overline{E_0}$ 和 $\overline{E_1}$ 。在 $R_0 = (30.00 \pm 0.03) \text{M}\Omega$ 的情况下, 按式 (7) 计算高阻器的阻值 R_1 :

$$R_1 = \frac{\overline{E_0} - \overline{E_1}}{\overline{E_1}} \times R_0 \quad (7)$$

然后, 再将开关 K_0 断开, 即取样电阻 R_0 开路, 调节 K_1 、 K_2 使检定仪高阻器短路。调节检定仪使其输出相当于 1 000 mV 的信号, 记下数字电压表读数 E'_0 。

开关 K_0 接通, 即取样电阻 R_0 接通。调节 K_1 、 K_2 , 使检定仪高阻器输出为 R_2 , 记下数字电压表示值 E_2 。重复测量 3 次, 计算三次测量的平均值 $\overline{E'_0}$ 和 $\overline{E_2}$ 。在 $R_0 = (30.00 \pm 0.03) \text{M}\Omega$ 的情况下, 按式 (8) 计算高阻器的阻值 R_2 :

$$R_2 = \frac{\overline{E'_0} - \overline{E_2}}{\overline{E_2}} \times R_0 \quad (8)$$

6.3 检定结果的处理

6.3.1 经检定符合本规程要求的仪器, 发给检定证书, 检定证书上应给出各项检定结果和仪器级别。

6.3.2 0.000 6 级的检定仪不合格时允许降至 0.003 级使用, 降到 0.003 级时, 必须符合该级别仪器的各项要求。不符合要求的仪器, 发给检定结果通知书, 并注明不合格项目。

6.4 检定周期

检定周期定为 1 年。

附录 A

(0~100)℃的 k 值

$$\left(k = \ln 10 \cdot \frac{1\,000RT}{F}\right)$$

$t/^\circ\text{C}$	k/mV	$t/^\circ\text{C}$	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

F 法拉第常数, C/mol;

R 气体常数, J/mol·℃;

T 热力学温度, K, $T = (273.15 + t)\text{K}$;

t 摄氏温度, ℃;

k 能斯特方程斜率, mV。

附录 B

原始检定记录格式

检定日期_____年____月____日 原始记录号_____ 检定证书号_____

仪器型号		制造厂			
仪器编号		送检单位			
出厂日期		读数方式	数字 / 刻度	分度值	
pH 量程		电位量程/mV		温度范围/℃	
检定装置					
高阻器 1 GΩ□ 2 GΩ□ 3 GΩ□	检定时室内温度 _____℃ 检定时室内湿度 _____ %RH	检定员： _____	核验员： _____		

1 零点偏移
 检定仪 是 ☐ 否 ☐ 有自清零功能。

检定仪	数字电压表示值/mV			零点偏移/mV
	1	2	平均	
电压挡零电位				

2 检定仪电位示值误差的检定

检定仪电位 示值 /mV	数字电压表示值 /mV			电位示值 误差 /mV	备注
	1	2	平均		
0.000					pH 计检定仪量程 范围为：
1.000					
2.000					
4.000					
10.000					
20.000					
40.000					
100.000					
200.000					
300.000					
400.000					
500.000					

表 (续)

检定仪电位 示值 /mV	数字电压表示值 /mV			电位示值 误差 /mV	备注
	1	2	平均		
600.000					pH 计检定仪量程 范围为：
700.000					
800.000					
900.000					
1 000.000					
1 100.000					
1 200.000					
1 300.000					
1 400.000					
1 500.000					
1 600.000					
1 700.000					
1 800.000					
1 900.000					
2 000.000					
0.000					
-1.000					
-2.000					
-4.000					
-10.000					
-20.000					
-40.000					
-100.000					
-200.000					
-300.000					
-400.000					
-500.000					
-600.000					
-700.000					
-800.000					
-900.000					
-1 000.000					

表（续）

检定仪电位 示值 /mV	数字电压表示值 /mV			电位示值 误差 /mV	备注
	1	2	平均		
-1 100.000					pH 计检定仪量程 范围为：
-1 200.000					
-1 300.000					
-1 400.000					
-1 500.000					
-1 600.000					
-1 700.000					
-1 800.000					
-1 900.000					
-2 000.000					

3 检定仪 pH 示值误差的检定

等电位 pH _____ 温度补偿器示值 _____℃

pH _{示值} —pH _{等电位值} (pH)	数字电压表示值 /mV			检定仪 pH 示 值误差 (pH)	备注
	1	2	平均		
0.000 0					
0.200 0					
0.400 0					
0.600 0					
0.800 0					
1.000 0					
2.000 0					
3.000 0					
4.000 0					
5.000 0					
6.000 0					
7.000 0					
8.000 0					
9.000 0					
10.000 0					
11.000 0					
12.000 0					
13.000 0					

表（续）

pH _{示值} - pH _{等电位值} (pH)	数字电压表示值 /mV			检定仪 pH 示 值误差 (pH)	备注
	1	2	平均		
-0.200 0					
-0.400 0					
-0.600 0					
-0.800 0					
-1.000 0					
-2.000 0					
-3.000 0					
-4.000 0					
-5.000 0					
-6.000 0					
-7.000 0					

4 温度补偿器误差的检定

温度补偿器 示值/℃	pH _{示值} - pH _{等电位值} (pH)	数字电压表示值 /mV			ΔpH _{温度} (pH)	备注
		1	2	平均		
	6.000 0					
	6.000 0					
	6.000 0					
	6.000 0					
	6.000 0					
	6.000 0					
	6.000 0					
	6.000 0					
	6.000 0					
	6.000 0					

5 高阻器阻值的检定

取样电阻 $R_0 =$ $\text{M}\Omega$

检定回路中电阻	数字电压表示值 /mV				检定仪高阻器/ Ω	备注
	1	2	3	平均		
未接入电阻					$R_1 =$	
接入取样电阻 R_0 ，检定仪高阻器输出 R_1						
未接入电阻					$R_2 =$	
接入取样电阻 R_0 ，检定仪高阻器输出 R_2						

6 仪器示值稳定性的检定

检定仪示值	数字电压表示值 /mV				备注
	0.0 h	0.5 h	1.0 h	1.5 h	
$\Delta\text{pH}_{\text{等电位值}}$ _____					
$(\Delta\text{pH}_{\text{等电位值}} + 7)$ _____					

结论：
