

中华人民共和国国家标准

GB/T 20245.2—2013/IEC 60746-2:2003

电化学分析器性能表示 第2部分:pH值

Expression of performance of electrochemical analyzers—
Part 2:pH value

(IEC 60746-2:2003, IDT)

2013-07-19 发布

2013-12-15 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

中 华 人 民 共 和 国

国 家 标 准

电化学分析器性能表示

第 2 部 分 : pH 值

GB/T 20245. 2—2013/IEC 60746-2:2003

*

中国标准出版社出版发行

北京市朝阳区和平里西街甲 2 号(100013)

北京市西城区三里河北街 16 号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235

读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 26 千字

2013 年 9 月第一版 2013 年 9 月第一次印刷

*

书号: 155066 · 1-47477 定价 18.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换

版权专有 侵权必究

举报电话:(010)68510107

前　　言

GB/T 20245《电化学分析器性能表示》分为以下 5 个部分：

- 第 1 部分：总则；
- 第 2 部分：pH 值；
- 第 3 部分：电解质电导率；
- 第 4 部分：采用覆膜电流式传感器测量水中溶解氧；
- 第 5 部分：氧化还原电位。

本部分为 GB/T 20245 的第 2 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 和 GB/T 20000.2—2009 给出的规则起草。

本部分使用翻译法等同采用 IEC 60746-2:2003《电化学分析器性能表示 第 2 部分：pH 值》。

与本部分中规范性引用的国际文件有一致性对应关系的我国文件如下：

- GB/T 19001—2008 质量管理体系 要求(ISO 9001:2008, IDT)

为了方便使用，本部分做了下列编辑性修改：

- 在 GB/T 20245.2 的标准文本中用“GB/T 20245 的本部分”代替“IEC 60746 的本部分”；
- 小数点符号用“.”代替“，”；
- 纳入了 IEC 60746-2 的勘误表 1 和勘误表 2 内容；
- 删除了国际标准前言。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本部分由中国机械工业联合会提出。

本部分由全国工业过程测量和控制标准化技术委员会(SAC/TC 124)归口。

本部分起草单位：中国仪器仪表行业协会、上海仪电科学仪器股份有限公司、中国计量科学研究院、重庆川仪分析仪器有限公司、聚光科技(杭州)股份有限公司、上海雷磁传感器科技有限公司、上海市计量测试技术研究院、北京市计量检测科学研究院、北京分析仪器研究所。

本部分主要起草人：马雅娟、王巧梅、修宏宇、李鑫、王欣媛、吴建忠、王震涛、吴红、娄兴军。

电化学分析器性能表示 第2部分:pH值

1 范围

GB/T 20245 的本部分目的是：

- 规定了制造商描述用于测定水溶液 pH 值的分析器、传感器单元和电子单元的术语、定义和要求；
 - 建立这类分析器、传感器单元和电子单元的性能试验；
 - 为 ISO 9001、ISO 9002 和 ISO 9003 质量管理标准的应用提供基础文件。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 20245.1—2006 电化学分析器的性能表示 第1部分：总则（IEC 60746.1:2003, IDT）

ISO 9001 质量管理体系 要求(Quality management systems—Requirements)

ISO 9002 质量体系 生产、安装和服务的质量保证模式 (Quality systems—Model for quality assurance in production, installation and servicing)

ISO 9003 质量体系 最终检验和试验的质量保证模式 (Quality systems—Model for quality assurance in final inspection and test)

3 术语、定义和符号

3.1 术语和定义

GB/T 20245.1—2006 界定的以及下列术语、定义和符号适用于本文件。

3. 1. 1

pH 值 pH value

用于表述水溶液中氢离子的活度 α_{H^+} ，用下式表示：

$$pH = -\lg \alpha_{H+}$$

pH 值是利用已知 pH 值的标准缓冲溶液，通过测定浸入被测试样中的电极对间的电动势 E 进行测量的。电池示意图为：

参比电极 | 试样 | pH 电极

在标准缓冲溶液 pH(S₁)中,用同一对电极,在相同温度下,按照如下示意图进行测量:

参比电极 | 缓冲溶液(S_1) | pH 电极 $E(S_1)$

电动势 $E(S_1)$ 规定为右侧(pH 电极)的电位减去左侧(参比电极)的电位的差。

那么试样的理想 pH 值按公式(1)计算：

$$pH = pH(S_1) - \frac{E - E(S_1)}{k} \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

玻璃隔膜的成分。

3.1.10

标准缓冲溶液 reference buffer solution

根据规定的配方,使用分析纯化学试剂和电导率不大于 $2 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (25 °C)的水制备的水溶液(见附录 B)。

3.1.11

溶液接地电极 solution ground(earth) electrode

差分输入仪器要求的惰性金属电极,它可作为确定玻璃电极与参比电极电位的比较点。在其他应用中,该电极可形成仪器接地时的试样电位。

3.1.12

模拟器 simulator

在选定温度条件下,用高阻抗序列电阻器替代 pH 传感器,提供相应 pH 值的能斯特电动势(见 3.1.1 和表 A.1)的装置。

模拟器由一个阶跃电压源和一个可选序列电阻器组成。

模拟器线路可输出阶跃电压,并可提供在选定温度下代表 pH 电动势的倍数或分倍数。电压分压器线路的电阻不应超过 $10 \text{k}\Omega$,且选择的序列电阻器应是 $1000(1 \pm 10\%) \text{M}\Omega$ 。

3.2 符号

α_{H^+} —— 氢离子活度

pH —— 在温度 t 下测定的溶液 pH 值

$\text{pH}(S_1)$ —— 在温度 t 下的第一种标准缓冲溶液的 pH 值

$\text{pH}(S_2)$ —— 在温度 t 下的第二种标准缓冲溶液的 pH 值

pH_i —— 等电位点的 pH 值

E —— 在温度 t 下测量的试样的电动势

$E(S_1)$ —— 在温度 t 下第一种标准缓冲溶液的电动势

$E(S_2)$ —— 在温度 t 下第二种标准缓冲溶液的电动势

E_i —— 等电位点的电动势

F —— 法拉第常数

R —— 摩尔气体常数

t —— 摄氏温度

T —— 样品的热力学温度($T=t+273.15$)

k —— 在 t 温度下,电极对的理论斜率

k' —— 在 t 温度下,电极对的实际斜率

4 说明程序

见 GB/T 20245.1—2006 中的第 5 章及以下内容。

注: 不确定度用 pH 值表示。

4.1 传感器单元和分析器的补充说明

4.1.1 传感器单元的类型(即流通式或插入式单元)。

4.1.2 传感器单元的尺寸,包括安装和连接。

4.2 电子单元的补充说明

- 4.2.1 数码的位数和显示面积尺寸,以及模拟仪器刻度宽度。
- 4.2.2 如果输出信号可调,应说明是否与输入或(和)地线之间隔离,以及允许的输出负荷。
- 4.2.3 温度补偿范围、补偿器型号和补偿器加连接电缆的最大允许电阻;如果只能手动补偿,应予以说明。
- 4.2.4 百分理论斜率的调节。
- 4.2.5 如果零点 pH 值可调,应说明,并指出电极对的零点 pH 值允许范围。
- 4.2.6 如果提供等电位 pH_i 和调节功能,应说明。
- 4.2.7 如果提供试样 pH 温度系数的调节范围,应说明。
- 4.2.8 最大允许共模输入电压。
- 4.2.9 前置放大器是否可分开安装。
- 4.2.10 输入阻抗。

4.3 传感器的说明

4.3.1 总则

- 4.3.1.1 尺寸,包括适配的附属电缆或(和)连接器规格。
- 4.3.1.2 额定的温度范围。
- 4.3.1.3 传感器对在特殊应用中的适用性,例如,酸性氟化物试样、低电导率水和天然水。
注:复合传感器通常包括 pH 传感器和参比电极,也可能包括温度补偿器。

4.3.2 参比电极

- 4.3.2.1 参比电极的种类;单盐桥或双盐桥;密封型、凝胶型或再填充型。
- 4.3.2.2 参比电解液成分。
- 4.3.2.3 参比电解液或盐桥溶液与试样的接触形式。
- 4.3.2.4 如果是再填充型,储液槽体积和标称静液压下的流量。
- 4.3.2.5 在 25 °C 下的标称电阻。

4.3.3 pH 传感器

- 4.3.3.1 类型,即玻璃电极、离子选择型场效应管传感器或其他类型。
注:对于离子选择型场效应管传感器,应指明前置放大器是否可与常规 pH 计一起使用。
- 4.3.3.2 与说明的参比电极对应的零点 pH 和等电位 pH(pH_i)。
- 4.3.3.3 标称 pH 范围。
- 4.3.3.4 在 25 °C 下的标称钠误差,例如在标称 pH 上限范围取点,1.0 mol/L 钠离子溶液引起的 pH 误差。
- 4.3.3.5 在 25 °C 下的标称电阻。

4.3.4 温度补偿器

补偿器类型(例如 Pt100)。

4.3.5 传感器单元的辅助设备

例如:清洗装置和参比溶液的增压装置。

- 4.3.5.1 需要的电源类型及功耗和压缩空气的压力及用量。

4.3.5.2 清洗溶液的体积及用量。

5 影响电子单元性能的影响量的推荐值及其范围

见 GB/T 20245.1—2006 中附录 A。

6 数值的验证

见 GB/T 20245.1—2006 的第 6 章及以下内容。

6.1 总则

6.1.1 按照制造厂的说明,调整玻璃电极。新电极的初始平衡至少应在中性或弱酸性缓冲溶液中水合作用 12 h。

6.1.2 除非另与制造厂达成协议,所有试验都应使用标准缓冲溶液。见 GB/T 20245.1—2006 的 4.5 和附录 B。

注: IUPAC 推荐值列表于附录 B 中,也可使用其他 pH 缓冲溶液。

6.1.3 试验溶液应与传感器单元配套使用。

6.1.3.1 流通式传感器单元

所使用溶液的流量应在制造厂规定的范围以内。

6.1.3.2 插入式传感器单元

除非另有规定,对于一种以上溶液的测量,电极对应用去离子水漂洗,然后在浸入前用新溶液预清洗。为了保证测量的一致性,建议应连续搅拌测量溶液。

6.2 电子单元的试验程序

在测试分析器前,用模拟器单独测试电子单元,如 3.1.12 所示。或者使用手工温度控制或用一个相配的电阻器连接到温度补偿器的输入端,来测试电子单元。

6.2.1 pH 的定标

如果等电位可调,将等电位点设定至零点 pH,通常两者都是 pH7。如果可以,取消或调节试样 pH 温度补偿器到零。如果可以手动调节,设定百分理论斜率控制器到 100%。手动调节或模拟温度到 25 °C 或其他参比温度。连接模拟器,标定并检查 0 pH~14 pH 测量范围或试验 pH 范围。在测量范围内两端接入高阻抗序列电阻,模拟玻璃电极来检查仪器的输入阻抗,瞬变应很快消除。对于试验范围内的其他温度(见表 A.1)重复此程序。

在 25 °C 或其他参比温度下,用模拟器给出较低的百分理论斜率输出(例如,25 °C 时 90% 斜率,53.24 mV/pH)来评价百分理论斜率功能。

6.2.2 等电位 pH(pH_i)

电极接线终端短路,如果有溶液接地,接线终端也短路。手动调节或用可调电阻¹⁾设定温度到 25 °C。指示器将显示零点,通常为 pH7,或与等电位 pH(pH_i)相同。当温度在 0 °C~50 °C 期间变化,

1) 对于手动调节缓冲控制器,设定显示为可调节等电位点。

理论上显示应没有明显变化。

6.2.3 温度补偿

连接模拟器，并且调节温度到 25 °C。模拟 pH0 和 pH14 或试验范围的两端点 pH 值进行试验。在试验温度范围内的其他温度下，重复此程序。

注：对于有可手动调节缓冲控制器的仪器，在完成 6.2.2 的重复试验前，可调节缓冲控制器，以便能观测到重复试验中没有发现的变化。

6.3 传感器单元试验程序

6.3.1 零点 pH

按照制造厂的说明标定仪器。如果仪器没有零点 pH 标识,短接传感器输入端,仪器显示的值就是电极对的零点 pH 值。

6.3.2 百分理论斜率, PTS

中武

PTS ——百分理论斜率, %,

$\Delta pH_{\text{实测}}$ ——实际测量两种标准缓冲溶液 pH 值之差；

$\Delta pH_{\text{理论}}$ ——二种标准缓冲溶液标称值之差。

按照制造厂的说明标定仪器,通常需要两种缓冲溶液,并记录电极对的 PTS。另一种方法是将传感器置于 pH4 缓冲溶液中,百分斜率调节至 100%,校准仪器显示到合适值。然后,用 pH9 或 pH10 的缓冲溶液替换该缓冲溶液。对于那些带有 PTS 调节的仪器,调节到合适的值。对于没有带 PTS 调节的仪器,可从实际观察到的 pH 值用公式(4)计算。

对有手动调节缓冲控制器的仪器,参见 3.1.2。

6.3.3 等电位 pH(pH_i)

电子单元在电压模式下进行本项试验。

选择两种缓冲溶液，尽量使等电位 pH(pH_i)介于两者之间；选择间隔至少 20 ℃ 的两个或两个以上温度点；测量电极对的电动势。绘出相对应的 pH 的电动势曲线，其交点就是电极对的等电位 pH(pH_i)。

6.4 分析器试验程序

如果这些试验不适宜使用,可以与制造厂协商附加一些试验程序。

6.4.1 固有不确定度

6.4.2 线性不确定度

依据 pH 试验范围,此试验程序需要在不超过五种试验溶液中进行。见 GB/T 20245.1—2006 中的 6.2.2。

6.4.3 重复性

6.4.4 输出波动

6.4.5 预热时间

6.4.6 漂移

注：漂移通常用两种方法的线性回归表述，短周期为 1 h~24 h，长周期定为 30 d~100 d。

6.4.7 响应时间

在附录 C 中给出了程序，优先选用程序 A。对于流通式传感器，程序 A 是唯一适用的方法。

6.4.8 试样温度

在测量范围的上限和下限附近的两点确定由试样温度变化引起的误差。应先在参比试样温度下测量，然后在试验范围的最低和最高温度重复测量。

注：溶液 pH 值随温度而变化，($-0.04 \sim 0.01$) pH/ $^{\circ}\text{C}$ 。一些电子单元包括溶液温度系数补偿。

6.4.9 基本影响量

下列影响量的响应通常采用接近量程范围的上、下限的试验溶液来确定。影响量应首先用于参比值，然后是额定值的上限和下限。当这些影响量返回到参比值后，进行最终测量。

电源性质的变化通常仅使电子单元受到影响，可以仅用一种溶液在量程的中点进行试验。可以通过使用模拟器单独对电子单元进行试验。

- 振动；
- 电源电压；
- a. c 电源频率，或
- d. c 电源波动和阻抗；
- 电磁兼容；
- 环境温度；
- 湿度；
- 试样流速；
- 试样压力；
- 试样出口压力。

注：试样压力变化可影响参比电极，压力变化可导致瞬间的偏移，大小取决于流过滤接界的压差和参比电极的特性。对于非再填充的和填满凝胶的电极，这种偏移很快消除。对于带有储液槽和试样线间压力平衡的补给储液槽电极来说，这种影响被抵消了，如果不带压力平衡，漂移仍然存在。

可能要求检验其他的影响量列表于 GB/T 20245.1—2006 中。

附录 A
(资料性附录)
斜率表

表 A.1 斜率系数值, $k = 2.3026 \text{ RT/F}$

t °C	k mV	t °C	k mV
0	54.199	50	64.120
5	55.191	55	65.112
10	56.183	60	66.104
15	57.175	65	67.096
20	58.167	70	68.088
25	59.159	75	69.081
30	60.152	80	70.073
35	61.144	85	71.065
40	62.136	90	72.057
45	63.128	95	73.049

$R = 8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
 $F = 96485.3383 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
 T ——开尔文温度。

附录 B
(资料性附录)
标准缓冲溶液:pH值与温度的关系²⁾

50 °C以下的标准缓冲溶液值,引用自参考文献[1]³⁾,更高温度的数据见参考文献[2]。

在无液接界电池中测定数值。

标准溶液 A 和 J 分别适用于低 pH 值和高 pH 值的测量,由于有液接界产生的误差,因此不适用于测量 pH3~pH10 的溶液。

其他标准缓冲溶液也可用作校准溶液和试验溶液。

注 1: 为了达到缓冲溶液的最高准确度,溶液可选用经认证的标准缓冲溶液。

注 2: IUPAC 2002 推荐值代替 1985 版,并作为 SI 源溯的基础,它必须考虑到所有 pH 测量中的不确定因素。见参考文献[1]。

表 B. 1 不同温度下标准缓冲溶液的 pH 值

温度 °C	标准缓冲溶液 pH 值									
	A ^b	B ^a	C ^a	D ^a	E ^a	F ^b	G ^b	H ^a	I ^a	J ^b
0	1.67	—	4.000	6.984	7.534	8.47	9.51	9.464	10.317	13.42
5	1.67	—	3.998	6.951	7.500	8.30	9.43	9.395	10.245	13.21
10	1.67	—	3.997	6.923	7.472	8.14	9.36	9.332	10.179	13.00
15	1.67	—	3.998	6.900	7.448	7.99	9.30	9.276	10.118	12.81
20	1.68	—	4.000	6.881	7.429	7.84	9.25	9.225	10.062	12.63
25	1.68	3.557	4.005	6.865	7.413	7.70	9.19	9.180	10.012	12.45
30	1.68	3.552	4.011	6.853	7.400	7.56	9.15	9.139	9.966	12.29
35	1.68	3.549	4.018	6.844	7.389	7.43	—	9.102	9.926	12.13
37	1.69	3.548	4.022	6.841	7.386	7.38	9.09	9.088	9.910	12.07
40	1.69	3.547	4.027	6.838	7.380	7.31	9.07	9.068	9.889	11.98
50	1.71	3.549	4.050	6.833	7.367	7.07	9.01	9.011	9.828	11.71
60	1.72	3.55	4.06	6.84	—	—	8.93	8.97	9.75	11.45
70	1.74	3.57	4.12	6.85	—	—	8.90	8.93	9.73	—
80	1.77	3.60	4.16	6.86	—	—	8.88	8.91	9.73	—
90	1.75	3.63	4.21	6.88	—	—	8.84	8.90	9.75	—
95	1.81	3.65	4.24	6.89	—	—	8.89	8.89	9.77	—

^a 第一级 pH 值(PS)标准,(0~50) °C^[1];
^b 第二级 pH 值(SS)标准,(0~50) °C^[1] ;

2) 该值见表 B. 1,组成见表 B. 2。

3) 方括号中数字是参考文献。

表 B.2 pH 标准溶液的组成

标准溶液	试剂	分子式	质量摩尔浓度 mol · kg ⁻¹	质量浓度 g · L ⁻¹
A	四草酸氢钾	KH ₃ C ₄ O ₈ · 2H ₂ O	0.05	12.620
B	酒石酸氢钾	KHC ₄ H ₄ O ₆	25 ℃饱和溶液	6.4
C	邻苯二甲酸氢钾	KHC ₈ H ₄ O ₄	0.05	10.12
D	磷酸氢二钠	Na ₂ HPO ₄	0.025	3.533
	+磷酸二氢钾	+KH ₂ PO ₄	0.025	3.388
E	磷酸氢二钠	Na ₂ HPO ₄	0.030 43	4.302
	+磷酸二氢钾	+KH ₂ PO ₄	0.008 69	1.179
F	羟甲基氨基	(CH ₂ OH) ₃ CNH ₂	0.016 67	1.999
	+盐酸羟甲基氨基	+ (CH ₂ OH) ₃ CNH ₂ · HCl	0.05	7.800
G	四硼酸钠	Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O	0.05	19.012
H	四硼酸钠	Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O	0.01	3.806
I	碳酸氢钠	NaHCO ₃	0.025	2.092
	+碳酸钠	+ Na ₂ CO ₃	0.025	2.640
J	氢氧化钙	Ca(OH) ₂	25 ℃饱和溶液	1.5

注：所用试剂为分析纯，制备用水的电导率不大于 $2 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (25 ℃)。

附录 C (规范性附录)

可供选择的响应时间测量程序:滞后时间、上升(下降)时间和90%时间

C.1 程序 A

把一台记录仪与分析器的输出终端联接,传感器单元置于流通池(该池尽可能与实际应用相似)内,安装两通阀交替供给高 pH 值和低 pH 值标准缓冲溶液。通入接近最小额定 pH 值的标准缓冲溶液,直到记录仪上获得稳定的读数,然后,切换两通阀通入接近最大额定 pH 值的标准缓冲溶液,并且在记录仪上作一个标记,持续通入接近最大额定 pH 值的标准缓冲溶液,直到记录仪上获得稳定的读数。然后,再切换两通阀通入接近最小额定 pH 值的标准缓冲溶液,并且在记录仪上作一个标记,持续通入接近最小额定 pH 值的标准缓冲溶液,直到记录仪上获得稳定的读数。

溶液的流速可以调整到制造厂规定设备流速的最大值,溶液温度和传感器温度应恒定在士1 °C 以内,并与其他结果一起做出报告。

在上升和下降变化过程中滞后时间(T_{10})和响应时间(T_{90}),以及上升时间和下降时间(T_r 、 T_f)都可通过已知的绘图速度来确定。并且报告两个滞后时间的较大者、上升时间和下降时间的较大者和响应时间的较大者。

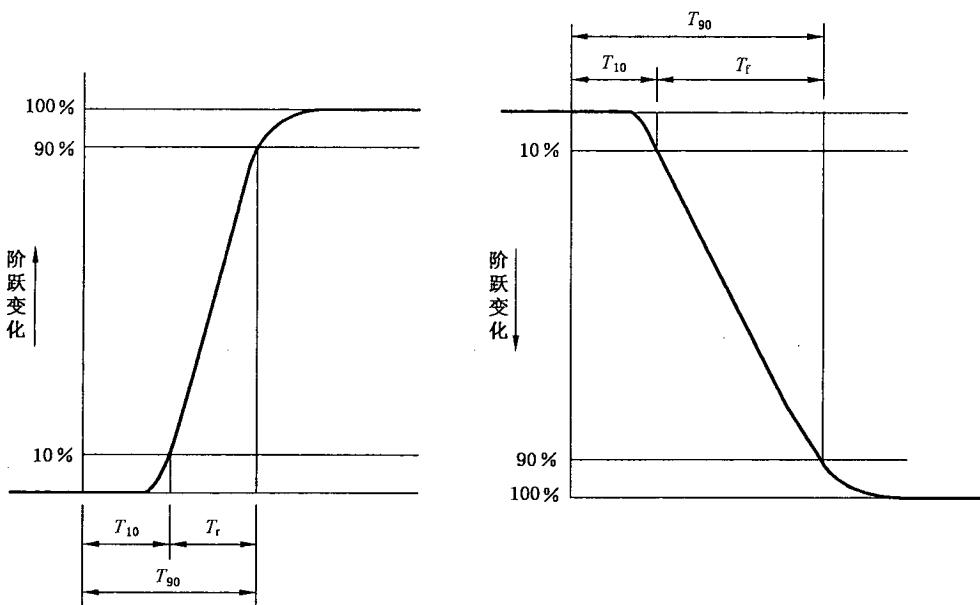


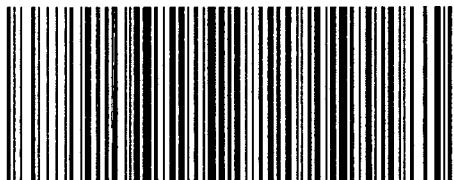
图 C.1 T_{10} 、 T_r 、 T_f 和 T_{90} 之间的关系

C.2 程序 B

将传感器分别浸入带搅拌装置的两个器皿中,一个装有接近最小额定 pH 值标准缓冲溶液,另一个装有接近最大额定 pH 值标准缓冲溶液,其余同程序 A 所述。当把传感器从一个器皿转到另一个器皿时,取出后只能抖动,不能擦拭也不能漂洗,当读数稳定后,把传感器取出。

参 考 文 献

- [1] Buck, R. P. , Rondinini, S. , Covington, A. K. , Baucke, F. G. K. , Camoes, M. F. , Milton, M. J. T. , Mussini, T. , Naumann, R. , Pratt, K. W. , Spitzer, P. , Wilson, G. S. , Recommendations for the measurement of pH, J. Pure Appl. Chem. , 2002, 74, 2169~2200.
- [2] Bates, R. G. , Determination of pH, 2nd ed. J. Wiley, New York, 1973.



GB/T 20245.2-2013

版权专有 侵权必究

*

书号:155066 · 1-47477

定价: 18.00 元