



中华人民共和国国家计量技术规范

JJF 2175—2024

水溶性酸测定仪校准规范

Calibration Specification for Water-soluble Acid Analyzers



2024-10-19 发布

2025-04-19 实施

国家市场监督管理总局 发布

水溶性酸测定仪校准规范

Calibration Specification for

Water-soluble Acid Analyzers

JJF 2175—2024

归口单位：全国物理化学计量技术委员会

主要起草单位：浙江省计量科学研究院

参加起草单位：中国测试技术研究院

湖南省计量检测研究院

山东省计量科学研究院

本规范委托全国物理化学计量技术委员会负责解释

本规范主要起草人：

沙跃兵（浙江省计量科学研究院）

赵 雷（浙江省计量科学研究院）

郑坚璐（浙江省计量科学研究院）

参加起草人：

袁 礼（中国测试技术研究院）

彭丽华（湖南省计量检测研究院）

张 森（山东省计量科学研究院）

目 录

引言	(II)
1 范围	(1)
2 概述	(1)
3 计量特性	(1)
3.1 测量示值误差 (pH)	(1)
3.2 测量重复性 (pH)	(1)
3.3 加热单元温度设定误差	(1)
3.4 通道一致性	(1)
4 校准条件	(1)
4.1 环境条件	(1)
4.2 测量标准及其他设备	(1)
5 校准项目和校准方法	(1)
5.1 测量示值误差和重复性 (pH)	(1)
5.2 加热单元温度设定误差	(2)
5.3 通道一致性	(2)
6 校准结果表达	(2)
7 复校时间间隔	(3)
附录 A 校准原始记录参考格式	(4)
附录 B 校准证书 (内页) 参考格式	(6)
附录 C pH 测量示值误差测量不确定度评定示例	(7)
附录 D 油样水溶性酸测定方法 (酸度计法)	(10)

引 言

JJF 1071—2010《国家计量校准规范编写规则》、JJF 1001—2011《通用计量术语及定义》和 JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》共同构成支撑本规范制定工作的基础性系列规范。

本规范参考了 GB/T 7598—2008《运行中变压器油水溶性酸测定法》等相关技术文件。

本规范为首次发布。

水溶性酸测定仪校准规范

1 范围

本规范适用于比色法原理的水溶性酸测定仪的校准。

2 概述

水溶性酸测定仪是测量变压器用油、汽轮机油等油品中水溶性酸的仪器。其工作原理是被测油样与等体积蒸馏水混合后，加热，在 70℃～80℃ 下振荡 5 min 后冷却至室温，油液分离后，下层为待测的水溶液，取其待测水溶液，加入相应的比色指示剂进行比色，测定油中水溶性酸，结果用 pH 表示。

水溶性酸测定仪主要由电源、加热单元、搅拌（振荡）单元、光电检测单元、测量电路及显示单元等部件组成。

3 计量特性

3.1 测量示值误差（pH）

3.2 测量重复性（pH）

3.3 加热单元温度设定误差

3.4 通道一致性

注：本项目只针对多样品杯的仪器。

4 校准条件

4.1 环境条件

4.1.1 环境温度：(5～40)℃。

4.1.2 相对湿度：不大于 80%。

4.2 测量标准及其他设备

4.2.1 有证标准物质：邻苯二甲酸氢钾 pH 标准物质，扩展不确定度不大于 0.01 ($k=2$)；混合磷酸盐 pH 标准物质，扩展不确定度不大于 0.01 ($k=2$)。

4.2.2 数字温度计：温度测量范围覆盖 (0～100)℃，最大允许误差为 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 。

4.2.3 容量瓶：50 mL、250 mL，A 级。

4.2.4 校准用油样

变压器油或汽轮机油：水溶性酸 pH 范围 (4.0～6.0)。油样的水溶性酸测定方法见附录 D。

5 校准项目和校准方法

5.1 测量示值误差和重复性（pH）

开机预热，待被校仪器稳定工作后，对两种 pH 标准物质进行测量，所有样品杯每

种 pH 标准溶液重复测量 3 次，记录被校仪器测量值，按公式（1）计算测量示值误差，按公式（2）计算重复性。

$$\Delta \text{pH}_s = \overline{\text{pH}} - \text{pH}_{ss} \quad (1)$$

式中：

ΔpH_s ——示值误差；

$\overline{\text{pH}}$ ——3 次测量的算术平均值；

pH_{ss} ——标准溶液 pH（取 25 °C 下的特性量值）。

$$\delta_{\text{pH}} = \frac{\text{pH}_{\max} - \text{pH}_{\min}}{C} \quad (2)$$

式中：

δ_{pH} ——重复性；

$\text{pH}_{\max}$ ——测量最大值；

$\text{pH}_{\min}$ ——测量最小值；

C ——极差系数， $C=1.69$ 。

5.2 加热单元温度设定误差

将数字温度计传感器放置加热单元相应位置，当加热单元温度达到设定温度后，每分钟记录 1 次温度计读数，共计 3 次，按公式（3）计算温度设定误差。

$$\Delta T = T_s - \bar{T} \quad (3)$$

式中：

ΔT ——温度设定误差，°C；

T_s ——加热单元温度设定值，°C；

$\bar{T}$ ——温度计 3 次测量的算术平均值，°C。

注：空气浴形式加热单元将温度计传感器置于箱体中部；水浴形式加热单元将温度计传感器浸入水中；金属浴形式加热单元将温度计传感器充分贴合至加热金属表面。

5.3 通道一致性

按照试验要求，在每个样品杯中加入相同油样和蒸馏水，测定每个样品杯中油样的水溶性酸，按公式（4）计算通道一致性。

$$\Delta \text{pH}_u = \text{pH}_{u\max} - \text{pH}_{u\min} \quad (4)$$

式中：

ΔpH_u ——通道一致性；

$\text{pH}_{u\max}$ ——测量最大值；

$\text{pH}_{u\min}$ ——测量最小值。

6 校准结果表达

校准结果应在校准证书上反映。校准证书应至少包括以下信息：

- a) 标题：“校准证书”；
- b) 实验室名称和地址；

- c) 进行校准的地点（如果与实验室的地址不同）；
- d) 证书的唯一性标识（如编号），每页及总页数的标识；
- e) 客户名称和地址；
- f) 被校仪器的制造单位、名称、型号及编号；
- g) 进行校准的日期，如果与校准结果的有效性和应用有关时，应说明被校对象的接收日期；
- h) 校准所依据的技术规范的标识，包括名称及代号；
- i) 本次校准所用测量标准的溯源性及有效性说明；
- j) 校准环境的描述；
- k) 校准结果及其测量不确定度的说明；
- l) 对校准规范的偏离的说明（如有）；
- m) 校准证书或校准报告签发人的签名、职务或等效标识；
- n) 校准结果仅对被校对象有效的声明；
- o) 未经实验室书面批准，不得部分复制证书的声明。

7 复校时间间隔

仪器复校时间间隔建议不超过 12 个月。由于复校时间间隔的长短是由仪器的使用情况、使用者、仪器本身质量等诸因素所决定的，因此送校单位可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔。

附录 A

校准原始记录参考格式

证书编号：原始记录编号：

送校单位：				
制造厂：		仪器型号：		仪器编号：
环境温度：℃		环境相对湿度：%		校准日期：
校准依据：		校准员：		核验员：
校准用测量标准和有证标准物质：				
名称	型号规格	证书编号	不确定度/最大允许误差	有效期至

一、仪器测量示值误差及重复性

测量杯	测量点	实测值 (pH)			测量 平均值 (pH)	示值 误差 (pH)	扩展 不确定度 $U(k=2)$	重复性 (pH)
	标准值 (pH, 25℃)	1	2	3				

二、加热单元温度设定误差

设定值 ℃	实测值 ℃			测量平均值 ℃	设定误差 ℃
	1	2	3		

三、通道一致性

测量杯	1	2	3	4	5	6
测量值 (pH)						
通道一致性 (pH)						

附录 B

校准证书(内页)参考格式

一、仪器测量示值误差及测量重复性

测量杯	标准值 pH (25℃)	示值误差 pH	扩展不确定度 $U(k=2)$	重复性 pH

二、加热单元温度设定误差

三、通道一致性

附录 C

pH 测量示值误差测量不确定度评定示例

C.1 概述

C.1.1 环境条件

温度 (5~40)℃, 相对湿度 ≤80%。

C.1.2 校准用标准物质

混合磷酸盐 pH 标准物质, 扩展不确定度不大于 0.01 ($k=2$)。

C.1.3 测量方法

选择一台性能稳定、工作正常的仪器, 该仪器有 3 个样品杯, 开机预热, 待仪器稳定工作后, 选取 pH 为 6.86 的混合磷酸盐 pH 标准物质, 所有样品杯重复测量 3 次, 记录仪器测量值。

C.2 测量模型及不确定度计算公式

C.2.1 建立测量模型

按照式 (C.1) 计算仪器测量示值误差:

$$\Delta \text{pH}_S = \overline{\text{pH}} - \text{pH}_{SS} \quad (\text{C.1})$$

式中:

ΔpH_S —— 示值误差;

$\overline{\text{pH}}$ —— 3 次测量的算术平均值;

pH_{SS} —— 标准溶液 pH (取 25℃ 下的特性量值)。

C.2.2 不确定度计算公式

示值误差测量不确定度来源于测量结果平均值 ($\overline{\text{pH}}$) 引入的不确定度和校准点的标准值 (pH_{SS}) 引入的不确定度, 各测量不确定度不相关, 则有:

$$u_c^2(\Delta \text{pH}_S) = c_1^2 u^2(\overline{\text{pH}}) + c_2^2 u^2(\text{pH}_{SS}) \quad (\text{C.2})$$

$$\text{灵敏系数为: } c_1 = \frac{\partial (\Delta \text{pH}_S)}{\partial (\overline{\text{pH}})} = 1; \quad c_2 = \frac{\partial (\Delta \text{pH}_S)}{\partial (\text{pH}_{SS})} = -1。$$

由公式 (C.2) 可得合成标准不确定度计算公式 (C.3):

$$u_c(\Delta \text{pH}_S) = \sqrt{c_1^2 u^2(\overline{\text{pH}}) + c_2^2 u^2(\text{pH}_{SS})} \quad (\text{C.3})$$

式中, $u_c(\Delta \text{pH}_S)$ 、 $u(\overline{\text{pH}})$ 、 $u_c(\text{pH}_{SS})$ 分别是示值误差的不确定度以及测量平均值、校准点的标准值两个输入量引入的不确定度分量。

C.3 标准不确定度分析与评定

C.3.1 不确定度分量来源及其描述

不确定度分量来源及其描述见表 C.1。

表 C.1 不确定度分量来源及其描述

量	不确定度来源	分量描述
$\overline{\text{pH}}$	测量平均值引入的不确定度	测量重复性引入的不确定度分量 $u_1(\overline{\text{pH}})$
		读数分辨力引入的不确定度分量 $u_2(\overline{\text{pH}})$
pH_{ss}	校准点的标准值引入的不确定度	有证标准物质定值引入的不确定度分量 $u_1(\text{pH}_{\text{ss}})$
		温度变化引入的不确定度分量 $u_2(\text{pH}_{\text{ss}})$

C.3.2 输入量 $\overline{\text{pH}}$ 的标准不确定度 $u(\overline{\text{pH}})$ 的评定

输入量 $\overline{\text{pH}}$ 的标准不确定度分量 $u(\overline{\text{pH}})$ 的来源有两个，一是测量重复性引入的不确定度分量 $u_1(\overline{\text{pH}})$ ；二是读数分辨力引入的不确定度分量 $u_2(\overline{\text{pH}})$ 。

C.3.2.1 测量重复性引入的不确定度分量 $u_1(\overline{\text{pH}})$

测量重复性引入的不确定度分量 $u_1(\overline{\text{pH}})$ ，可通过连续测量得到测量列，采用A类方法进行评定。

选择一台性能稳定、工作正常的仪器，选取标准 pH 为 6.86 测量点，该仪器有 3 个样品杯，各样品杯连续测量 10 次，所得测量数据及单次测量标准偏差如表 C.2 所示。

表 C.2 各样品杯测量结果及测量标准偏差

	测量结果 (pH)										标准偏差 s
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
样品杯 1	6.8	6.8	6.8	6.9	6.9	6.8	6.9	6.9	6.8	6.8	0.052
样品杯 2	6.8	6.8	6.9	6.9	6.8	6.8	6.9	6.9	6.8	6.8	0.052
样品杯 3	6.8	6.9	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.9	6.8	6.8	0.042

合并样本标准偏差得：

$$s_p = \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{j=1}^m s_j^2} = 0.049$$

由于实际测量是在重复性条件下测量 3 次，以 3 次的算术平均值为测量结果，则被校仪器的示值重复性引入的不确定度分量 $u_1(\overline{\text{pH}})$ ：

$$u_1(\overline{\text{pH}}) = \frac{0.049}{\sqrt{3}} = 0.028$$

C.3.2.2 读数分辨力引入的不确定度分量 $u_2(\overline{\text{pH}})$

自动水溶性酸测定仪的最小分度值为 0.1，则由仪器读数分辨力引入的不确定度分量 $u_2(\overline{\text{pH}})$ ：

$$u_2(\overline{\text{pH}}) = \frac{0.1}{2\sqrt{3}} = 0.029$$

则输入量 $\overline{\text{pH}}$ 的标准不确定度为：

$$u(\overline{\text{pH}}) = \sqrt{u_1^2(\text{pH}) + u_2^2(\text{pH})} = 0.040$$

C.3.3 输入量 pH_{SS} 的标准不确定度 $u(\text{pH}_{\text{SS}})$ 的评定

输入量 pH_{SS} 的标准不确定度分量 $u(\text{pH}_{\text{SS}})$ 的来源有两个，一是有证标准物质定值引入的不确定度分量 $u_1(\text{pH}_{\text{SS}})$ ，二是温度变化引入的不确定度分量 $u_2(\text{pH}_{\text{SS}})$ 。

C.3.3.1 有证标准物质定值引入的不确定度分量 $u_1(\text{pH}_{\text{SS}})$

查标准物质证书，得混合磷酸盐 pH 标准物质的扩展不确定度 $U=0.01$ ($k=2$)，按 B 类方法进行评定，则：

$$u_1(\text{pH}_{\text{SS}}) = \frac{0.01}{2} = 0.005$$

C.3.3.2 温度变化引入的不确定度分量 $u_2(\text{pH}_{\text{SS}})$

查标准物质证书，得混合磷酸盐 pH 标准物质在校准环境温度范围为 $5\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 内的 pH 标准值变动范围为 $6.95 \sim 6.84$ ，本实验过程环境温度波动度取极限条件 $5\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下的 pH 标准值 6.95 较 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下的 pH 标准值 6.84 的 pH 变化值为 0.11 ，按 B 类方法进行评定，假设其服从均匀分布，故温度变化影响引入的不确定度为：

$$u_2(\text{pH}_{\text{SS}}) = \frac{0.11}{2\sqrt{3}} = 0.032$$

则校准点的标准值引入的标准不确定度为：

$$u(\text{pH}_{\text{SS}}) = \sqrt{u_1^2(\text{pH}_{\text{SS}}) + u_2^2(\text{pH}_{\text{SS}})} = 0.032$$

C.4 不确定度分量汇总表

不确定度分量汇总表见表 C.3。

表 C.3 不确定度分量汇总表

量	不确定度来源	标准不确定度
$\overline{\text{pH}}$	测量平均值引入的不确定度	0.040
pH_{SS}	校准点的标准值引入的不确定度	0.032

C.5 合成标准不确定度

按式 (C.3) 计算合成标准不确定度：

$$u_c(\Delta \text{pH}_S) = \sqrt{c_1^2 u^2(\overline{\text{pH}}) + c_2^2 u^2(\text{pH}_{\text{SS}})} = \sqrt{0.040^2 \times 1^2 + 0.032^2 \times (-1)^2} = 0.05$$

C.6 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$ ， $U=k \cdot u_c(\Delta \text{pH}_S)=0.1$ ，则 pH 为 6.86 校准点的测量示值误差校准结果的扩展不确定度为：

$$U=0.1, k=2$$

附录 D

油样水溶性酸测定方法(酸度计法)

量取 50 mL 油样于 250 mL 锥形瓶内,加入刚煮沸的蒸馏水 50 mL,加热(禁止明火)至 70 °C~80 °C,并在此温度下摇动 5 min。

将锥形瓶中的液体倒入分液漏斗内,待油水分层并冷却至室温,下层为待测的水溶液。将复定位后的电极和测试烧杯反复用水(除盐水或二次蒸馏水)冲洗 2 次以上,再用待测的下层水溶液冲洗 2 次以上,然后取适量待测水溶液于测试烧杯中,立即将电极浸入烧杯中水溶液内进行测试,读取酸度计指示的 pH。
