

中华人民共和国海洋行业标准

HY/T ××××—××××

分光光度法海水 pH 原位测量仪

Spectrophotometric seawater pH in-situ analyzer

(报批稿)

××××—××—××发布

××××—××—××实施

中华人民共和国自然资源部 发布

## 前 言

本文件按照 GB/T1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

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专利的责任。

本文件由中华人民共和国自然资源部提出。

本文件由全国海洋标准化技术委员会（SAC/TC 283）归口。

本文件起草单位：山东省科学院海洋仪器仪表研究所、自然资源部东海发展研究院。

本文件主要起草人：曹璐、张颖颖、刘岩、朱虹、张云燕、张述伟、冯兵、吴丙伟、马然。

# 分光光度法海水 pH 原位测量仪

## 1 范围

本文件规定了利用分光光度法原理的海水pH原位测量仪的设备组成、技术要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输和贮存。

本文件适用于利用分光光度法原理的海水pH原位测量仪的设计、生产和检验。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 13306	标牌
GB/T 13384	机电产品包装通用技术条件
GB/T 17626.2-2018	电磁兼容试验和测量技术静电放电抗扰度试验
GB/T 32065.2-2015	海洋仪器环境试验方法 第2部分：低温试验
GB/T 32065.4-2015	海洋仪器环境试验方法 第4部分：高温试验
GB/T 32065.7-2015	海洋仪器环境试验方法 第7部分：交变湿热试验
GB/T 32065.8-2020	海洋仪器环境试验方法 第8部分：温度变化试验
GB/T 32065.10-2020	海洋仪器环境试验方法 第10部分：盐雾试验
GB/T 32065.11-2021	海洋仪器环境试验方法 第11部分：冲击与碰撞试验
GB/T 32065.14-2019	海洋仪器环境试验方法 第14部分：振动试验
GB/T 32065.15-2019	海洋仪器环境试验方法 第15部分：水压试验
HY 016.14-1992	海洋仪器基本环境试验方法：倾斜和摇摆试验
HY/T 042-2015	海洋仪器设备分类、代码与型号命名
JJG 763-2019	温盐深测量仪

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1

**分光光度法** spectrophotometry

根据物质对不同波长的单色光的吸收程度不同而对物质进行定性和定量分析的方法。

[来源：GB/T 14666-2003，4.2.6]

### 3.2

**吸光度** absorbance

透射比倒数的对数 (以 10 为底)。

[来源: GB/T 8322-2008, 2.10]

### 3.3

**总氢离子标度** total hydrogen ion concentration pH scale,  $\text{pH}_T$

以海水游离态氢离子浓度和硫酸氢根浓度之和即总氢离子浓度来表征海水 pH 值的标度。

注: 在该标度下测定的 pH 值记为  $\text{pH}_T$ 。

### 3.4

**精密度** precision

在规定条件下, 对同一或类似被测对象重复测量所得示值或测得值间的一致性程度。

[来源: JJF 1001-2011, 5.10]

## 4 设备组成和型号

### 4.1 设备组成

分光光度法海水 pH 原位测量仪由流路模块、测量模块、控制模块、水密外壳、外部接口五部分组成:

- a) 流路模块: 包括泵、阀、管路和紧固接头等, 用于海水和指示剂的进样、混合及清洗;
- b) 测量模块: 包括吸光度测量模块和温度测量模块;
- c) 控制模块: 包括控制电路和控制软件, 用于控制流路、测量模块;
- d) 水密外壳: 用于封装流路、测量模块和控制电路等;
- e) 外部接口: 用于分光光度法海水 pH 原位测量仪的供电和通信, 以及仪器与盐度、压力传感器的连接。

### 4.2 产品型号

分光光度法海水 pH 原位测量仪的型号应符合 HY/T 042-2015 第 6 章的规定。

## 5 技术要求

### 5.1 外观要求

分光光度法海水 pH 原位测量仪的外观要求如下:

- a) 表面应色泽均匀、光滑牢固, 无明显划痕、裂纹或损坏等影响性能的外观损伤;
- b) 所有零部件、元器件和引线应安装正确、连接牢固、整齐, 不呈现耦合或干扰, 正确使用条件下无松动、变形及影响使用的缺陷。

### 5.2 功能要求

#### 5.2.1 基本功能

分光光度法海水 pH 原位测量仪的基本功能应符合下列要求:

- a) 具有基本设置、数据采集、数据显示、数据存储、数据传输、数据查询功能;
- b) 具有自动采集商业化盐度、压力传感器数据的功能;
- c) 每个测量周期仪器应至少存储测量时间、温度、盐度、压力、光强信号、 $\text{pH}_T$ 数据, 仪器软件能够显示、存储和查询以上测量数据;
- d) 储存卡容量不少于 8G;
- e) 具有自动清洗管路功能。

### 5.2.2 温度测量

分光光度法海水 $\text{pH}$ 原位测量仪应具有测量海水温度功能, 温度测量结果单位为 $^{\circ}\text{C}$ , 保留2位小数。

### 5.2.3 $\text{pH}_T$ 测量

分光光度法海水 $\text{pH}$ 原位测量仪应具有测量吸光度并计算总氢离子标度的海水 $\text{pH}_T$ 功能,  $\text{pH}_T$ 测量结果保留4位小数。测量时仪器将海水和酸碱指示剂 ( $\text{H}_2\text{I}$ ) 混合, 分别在酸态 $\text{HI}^-$ 和碱态 $\text{I}^{2-}$ 对应的最大吸收波长下测量样品的吸光度,  $\text{pH}_T$ 按如下公式计算:

$$\text{pH}_T = \text{p}K_2 + \lg \left( \frac{A_1/A_2 - \varepsilon_1(\text{HI}^-)/\varepsilon_2(\text{HI}^-)}{\varepsilon_1(\text{I}^{2-})/\varepsilon_1(\text{HI}^-) - (A_1/A_2)(\varepsilon_2(\text{I}^{2-})/\varepsilon_2(\text{HI}^-))} \right) \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$\text{p}K_2$ —— $\text{HI}^-$ 的解离常数;

$A_1/A_2$ ——样品分别在 $\text{I}^{2-}$ 最大吸收波长和 $\text{HI}^-$ 最大吸收波长下的吸光度的比值;

$\varepsilon_1(\text{HI}^-)$ —— $\text{HI}^-$ 在 $\text{I}^{2-}$ 最大吸收波长下的摩尔吸光系数;

$\varepsilon_2(\text{HI}^-)$ —— $\text{HI}^-$ 在 $\text{HI}^-$ 最大吸收波长下的摩尔吸光系数;

$\varepsilon_1(\text{I}^{2-})$ —— $\text{I}^{2-}$ 在 $\text{I}^{2-}$ 最大吸收波长下的摩尔吸光系数;

$\varepsilon_2(\text{I}^{2-})$ —— $\text{I}^{2-}$ 在 $\text{HI}^-$ 最大吸收波长下的摩尔吸光系数;

其中, 解离常数、摩尔吸光系数比值为温度、盐度和压力的函数。

### 5.2.4 接口功能

分光光度法海水 $\text{pH}$ 原位测量仪接口应符合下列要求:

- a) 应具有连接仪器的供电和通信接口, 以及连接盐度、压力传感器的外部接口;
- b) 通信接口使用 RS232C、RS485、USB;
- c) 使用 RS232C、RS485 通信接口时, 应具备和校验或 CRC16 校验功能。

## 5.3 测量性能要求

### 5.3.1 精密度

分光光度法海水 $\text{pH}$ 原位测量仪 $\text{pH}_T$ 测量精密度应不超过0.002。

### 5.3.2 最大允许误差

分光光度法海水 $\text{pH}$ 原位测量仪测量最大允许误差应满足以下指标:

- a)  $\text{pH}_T$ 测量最大允许误差:  $\pm 0.015$ ;
- b) 温度测量最大允许误差:  $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。

## 5.4 环境条件

#### 5.4.1 工作环境条件

温度：5℃～35℃。

#### 5.4.2 环境试验要求

分光光度法海水 pH 原位测量仪的环境试验要求如下：

- a) 分光光度法海水 pH 原位测量仪在对其型式评价时应进行环境试验；
- b) 分光光度法海水 pH 原位测量仪在低温试验、高温试验的过程中应正常运行；
- c) 分光光度法海水 pH 原位测量仪在经历交变湿热试验、温度变化试验、盐雾试验、冲击与碰撞试验、振动试验、水压试验和摇摆试验后应正常工作。

#### 5.5 电磁兼容性要求

分光光度法海水 pH 原位测量仪的静电放电抗扰度应达到 GB/T 17626.2-2018 第 5 章中规定的第 3 级及以上要求。

### 6 试验方法

#### 6.1 外观检查

采用目测和手触的方法对分光光度法海水 pH 原位测量仪进行检查，检查结果应符合 5.1 的要求。

#### 6.2 功能试验

##### 6.2.1 基本功能测试

a) 分光光度法海水 pH 原位测量仪开机后，打开参数设置窗口，输入设置参数，检查该仪器能否按照设置参数进行自动测量和清洗，功能应符合 5.2.1 的要求；

b) 分光光度法海水 pH 原位测量仪进入自动测量工作状态后，观察软件显示界面至少一个设置的测量周期，检查数据能否完整显示、存储，输出，功能应符合 5.2.1 的要求。

##### 6.2.2 温度测量试验

将分光光度法海水 pH 原位测量仪置于海水中，水面完全没过仪器，启动测量，对海水温度进行测量。结果应满足 5.2.2 的要求。

##### 6.2.3 pH<sub>T</sub> 测量试验

将分光光度法海水 pH 原位测量仪置于海水中，水面完全没过仪器，启动测量，对海水 pH<sub>T</sub> 进行测量。结果应满足 5.2.3 的要求。

##### 6.2.4 接口功能试验

分光光度法海水 pH 原位测量仪的各接口功能试验应采用下列方法进行：

a) 利用仪器通信端口进行收发数据试验，检查端口与所连接的设备能否正常通讯，结果符合 5.2.4 的要求；

b) 利用外部接口连接盐度、压力传感器，进行设置、数据采集、接收、显示等试验，检查外部接口功能，试验结果符合 5.2.4 的要求。

#### 6.3 测量性能试验

### 6.3.1 精密度试验

分光光度法海水 pH 原位测量仪置于恒温水槽中，恒温水槽温场均匀性不大于 0.02℃，控温波动性不大于 0.02℃。在恒定温度下，仪器测量海水样品的 pH<sub>T</sub> 值，测量次数不少于六次，按公式 (3) 计算测量仪标准偏差用来衡量精密度：

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

式中：

$S$ ——仪器测量的标准偏差（用来衡量精密度）；

$pH_i$ ——仪器测量样品第  $i$  次的 pH<sub>T</sub> 测量值；

$pH_p$ ——仪器测量样品 pH<sub>T</sub> 值的算数平均值；

$n$ ——仪器的测量次数。

$S$  值应符合 5.3.1 的要求。

### 6.3.2 pH<sub>T</sub> 误差试验

使用国家有证标准物质 GBW (E) 130704 (盐度 25) 和 GBW (E) 130705 (盐度 35)，不确定度 0.007，作为海水 pH<sub>T</sub> 标准溶液。分光光度法海水 pH 原位测量仪置于恒温水槽中，恒温水槽温场均匀性不大于 0.02℃，控温波动性不大于 0.02℃。在恒定温度下，仪器测量标准溶液的 pH<sub>T</sub> 值，按公式 (4) 计算测量仪 pH<sub>T</sub> 测量误差：

$$\Delta pH_j = pH_j - pH_{js} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

$\Delta pH_j$ ——仪器测量第  $j$  种标准溶液的误差；

$pH_j$ ——仪器测量第  $j$  种标准溶液的 pH<sub>T</sub> 值；

$pH_{js}$ ——在某一温度下，标准溶液的 pH<sub>T</sub> 值。

$\Delta pH_j$  值应符合 5.3.2 a) 的要求。

### 6.3.3 温度误差试验

按照 JJG 763-2019 第 7 章 7.3.2 中规定的温度示值误差检定方法进行试验，仪器温度测量误差计算公式如下：

$$\Delta t_i = t_i - t_{is} \dots\dots\dots (4)$$

式中：

$\Delta t_i$ ——仪器在第  $i$  个检测点的温度误差，℃；

$t_i$ ——仪器在第  $i$  个检测点的温度值，℃；

$t_{is}$ ——第  $i$  个检测点的标准温度值，℃。

$\Delta t_i$  值均应符合 5.3.2 b) 的要求。

## 6.4 环境适应性试验

### 6.4.1 低温试验

按照 GB/T 32065.2-2015 中第 4 章规定的试验方法, 采用试验温度最低 5℃, 持续时间 2 h 对分光光度法海水 pH 原位测量仪进行试验, 试验结果应满足 5.4.2 b) 的要求。

#### 6.4.2 高温试验

按照 GB/T 32065.4-2015 中第 4 章规定的试验方法, 采用试验温度最高 35℃, 持续时间 2 h 对分光光度法海水 pH 原位测量仪进行试验, 试验结果应满足 5.4.2 b) 的要求。

#### 6.4.3 交变湿热试验

按照 GB/T 32065.7-2015 中第 4 章规定的试验方法选择常温阶段(25±2)℃, 高温温度 (40±2)℃; 相对湿度: 常温阶段 95%~100%, 高温阶段 90%~96%, 试验周期 2 d 对分光光度法海水 pH 原位测量仪进行试验, 实验结果应满足 5.4.2 c) 的要求。

#### 6.4.4 温度变化试验

按照 GB/T 32065.8-2020 中第 4 章规定的试验方法选择低温 5℃, 高温 35℃, 暴露持续时间 2 h, 高、低温转换时间 3 min, 试验循环次数 3 次严酷等级对分光光度法海水 pH 原位测量仪进行试验, 实验结果应满足 5.4.2 c) 的要求。

#### 6.4.5 盐雾试验

按照 GB/T 32065.10-2020 中 3.3 规定的试验条件、GB/T 32065.10-2020 中第 4 章规定的试验方法, 进行 2 次循环对分光光度法海水 pH 原位测量仪进行试验, 实验结果应满足 5.4.2 c) 的要求。

#### 6.4.6 冲击与碰撞试验

按照 GB/T 32065.11-2021 中第 5 章规定的试验方法选择冲击试验严酷度: 峰值加速度 50 m/s<sup>2</sup>, 脉冲持续时间 11 ms, 速度变化量 0.35 m/s, ; 冲击次数合计 18 次; 碰撞试验严酷度: 峰值加速度 50 m/s<sup>2</sup>, 脉冲持续时间 16 ms, 速度变化量 0.5 m/s, 碰撞次数 1000 次对分光光度法海水 pH 原位测量仪进行试验, 实验结果应满足 5.4.2 c) 的要求。

#### 6.4.7 振动试验

按照 GB/T 32065.14-2019 中第 5 章规定的试验方法选择振动频率 1 Hz~10 Hz, 位移振幅 0.35 mm, 加速度幅值 5 m/s<sup>2</sup>, 10 个扫频循环次数, 对分光光度法海水 pH 原位测量仪进行试验, 实验结果应满足 5.4.2 c) 的要求。

#### 6.4.8 摇摆试验

按照 HY 016.14-1992 中第 5 章规定的试验方法选择纵摇幅±5°, 周期 5 s, 横摇幅值±22.5°, 周期 7 s, 持续时间各不少于 30 min, 对分光光度法海水 pH 原位测量仪进行试验, 实验结果应满足 5.4.2 c) 的要求。

#### 6.4.9 水压试验

按照 GB/T 32065.15-2019 中第 5 章规定的试验方法选择实际工作压力的 1.25 倍, 持续时间 1 h 对分光光度法海水 pH 原位测量仪或者水密外壳进行试验, 实验结果应满足 5.4.2 c) 的要求。

#### 6.5 电磁兼容性试验

按照 GB/T 17626.2-2018 规定的试验等级进行逐级实施, 试验结果应满足 5.5 的要求。



## 7 检验

### 7.1 检验规则

分光光度法海水 pH 原位测量仪检验包括出厂检验和型式检验，检验项目见表 1。

表 1 出厂检验和型式检验项目

序号	项目名称	要求	试验方法	出厂检验	型式检验
1	外观检查	5.1	6.1	√	√
2	功能检验	5.2	6.2	√	√
3	测量性能检验	5.3	6.3	√	√
4	低温试验	5.4.2	6.4.1		√
5	高温试验	5.4.2	6.4.2		√
6	交变湿热试验	5.4.2	6.4.3		√
7	温度变化试验	5.4.2	6.4.4		√
8	盐雾试验	5.4.2	6.4.5		√
9	冲击与碰撞试验	5.4.2	6.4.6		√
10	振动试验	5.4.2	6.4.7		√
11	摇摆试验	5.4.2	6.4.8		√
12	水压试验	5.4.2	6.4.9	√	√
13	电磁兼容性试验	5.5	6.5		√

注：打“√”项目表示为必做的检验项目。

### 7.2 出厂检验

#### 7.2.1 出厂要求

分光光度法海水 pH 原位测量仪应经生产单位检验合格，并附有检验合格证方能出厂。

#### 7.2.2 出厂检验判定规则

检验项目全部合格，该产品判为合格。有不合格项目的产品，应进行调试后重新检验。对不能达到全部项目合格的产品作不合格处理。

### 7.3 型式检验

#### 7.3.1 进行型式检验的条件

有下列情况之一时，应进行型式检验：

- 新产品或者转厂生产试制时；
- 定型产品正式生产后，如设计、工艺、结构、材料有较大改变时；
- 停产3年后，再次投产时；
- 出厂检验结果与上次型式检验有较大差异时；
- 国家质量监督机构提出型式检验要求时。

#### 7.3.2 抽样

型式检验的样品应从经过出厂检验合格的产品中随机抽取2台进行；新出厂检验合格产品少于3台时，应每台进行型式检验。

#### 7.3.3 检验结果评价

如被检产品不合格，则继续增加一倍抽样台数进行抽检；若仍有不合格产品或无待抽检产品，则判该批产品不合格。

## 8 标志、随行文件

### 8.1 标志

分光光度法海水pH原位测量仪应带有设备标牌，标牌应包括而限于以下内容：产品名称、型号、制造单位、出厂编号等内容，且应符合GB/T 13306中的相关规定。

### 8.2 随行文件

包装箱内应有下列随行文件：

- a) 产品合格证；
- b) 使用说明书（含产品维修指南）；
- c) 仪器质量保证书；
- d) 装箱及配件清单；
- e) 保修卡。

## 9 包装、运输和贮存

### 9.1 包装

仪器包装应符合GB/T 13384中的相关规定，采用内衬缓冲层的专用设备箱包装，外包装箱上应有防雨、防震、防碎、不得倒置等标志。

### 9.2 运输

运输时应对货物采取遮蔽及防尘、防雨措施。装卸时应轻抬、轻放。

### 9.3 贮存

仪器应存贮在温度-10℃~50℃的室内，相对湿度不大于80%，周围不应含有足以引起腐蚀的有害物质。

### 参 考 文 献

- [1] GB/T 8322-2008 分子吸收光谱法 术语
  - [2] GB/T 14666-2003 分析化学术语
  - [3] JJF 1001-2011 通用计量术语及定义
  - [4] Dickson A G, Sabine C L, Christian J R. Guide to best practices for ocean CO<sub>2</sub> measurements. PICES Special Publication 3. 2007
-