

JJG

中华人民共和国国家计量检定规程

JJG 748—91

示 波 极 谱 仪

1991年6月8日批准

1991年11月1日实施

国家技术监督局

示波极谱仪检定规程

Verification Regulation

of Oscilloscopic Polarograph

JJG 748—91

本检定规程经国家技术监督局于1991年6月8日批准，并自1991年11月1日起施行。

归口单位：国家标准物质研究中心

起草单位：国家标准物质研究中心

本规程技术条文由起草单位负责解释。

本规程主要起草人：

林大莉 (国家标准物质研究中心)

参加起草人：

王化正 (航空航天部第十区域计量站)

刘 力 (国家标准物质研究中心)

目 录

一 技术要求	(1)
二 检定条件	(2)
(一) 检定环境条件	(2)
(二) 检定使用的试剂和设备	(2)
三 检定项目和检定方法	(3)
四 检定结果处理和检定周期	(6)
附录		
附录 1 溶液的配制	(7)
附录 2 检定记录格式	(10)
附录 3 检定证书和检定结果通知书(背面)格式	(15)

示波极谱仪检定规程

本规程适用于新制造、使用中和修理后的示波极谱仪（以下简称仪器）的检定。

一 技术要求

1 外观

1.1 仪器面板上各标志应清晰，仪器应有下列标志：仪器名称、型号、制造厂名、出厂编号及出厂日期。

1.2 仪器各调节器应能正常调节，各紧固件位置准确、无松动。

1.3 新制造的仪器，表面涂层应色泽均匀，不得有明显剥落和擦伤。

2 安全性能

使用中或修理后的仪器只执行 2.1 款。

2.1 仪器的电源进线端与机壳间的绝缘电阻不低于 $20\text{ M}\Omega$ 。

2.2 仪器的电源进线端与机壳间承受 1500 V , 50 Hz 的交流电压，历时 1 min 应无击穿和飞弧现象。

3 线性误差

仪器电流示值的线性误差不得超过 $\pm 1\%$ 。

4 “电流倍率”

4.1 与仪器“电流倍率”对应的电阻阻值的误差

“电流倍率”在“25”至“0.4”各档对应的电阻阻值的误差不得大于 $\pm 1.5\%$ ；

“电流倍率”在“0.25”至“0.01”各档对应的电阻阻值的误差不得大于 $\pm 3\%$ ；

“电流倍率”在“0.06”至“0.001”各档对应的电阻阻值的误差不得大于 $\pm 5\%$ 。

4.2 仪器在相邻电流倍率档时对电流示值大于十倍最小分度值的同一输入信号的测量误差要小于 $\pm 1.5\%$ 。

5 分辨率

仪器的分辨率不得大于 35 mV。

6 抗先还原物质能力

仪器的抗先还原物质能力要大于 5000 : 1。

7 检测下限

仪器对镉 (II) 的检测下限不得大于 1×10^{-7} mol·dm⁻³。

8 标准曲线精密度

仪器的校准曲线精密度, 其相对标准偏差要小于 2%。

9 测量精密度

仪器的测量精密度, 其测量次数不少于 7 次, 测量结果的相对标准偏差不得大于 1%。

二 检定条件

(一) 检定环境条件

10 环境温度 5~40℃ (测量时, 在 1 h 内室温变化不得 超过 $\pm 1^\circ\text{C}$).

11 环境相对湿度不得大于 85%.

12 供电电源 (220 \pm 22) V, (50 \pm 0.5) Hz.

13 仪器应水平放置, 周围无强交流电磁场干扰, 不受机械震动和冲击的影响。

14 滴汞电极能和仪器中的扫描电路同步。

15 仪器在检定前通电预热 1 h. 在记录极谱图前要通氮气 5 min.

(二) 检定使用的试剂和设备

16 电位差计: 0.05 级 (需经计量部门检定合格)。

17 分析天平: 分度值 0.1 mg (需经计量部门检定合格)。

18 数字多用表: 精度不低于 0.1% (电阻测量档示值需经计量部门检定合格)。

19 金属膜电阻: 10 k Ω , 100 k Ω , 1 M Ω , 5 M Ω .

20 兆欧表: 500 V.

- 21 容量瓶和移液管：符合 A 级规定并经检定合格。
 22 纯金属镉、铅、汞和锢：纯度在 99.99% 以上。
 23 氮气，纯度 99.9% 以上。
 其他试剂均为优级纯并使用重蒸馏水。

三 检定项目和检定方法

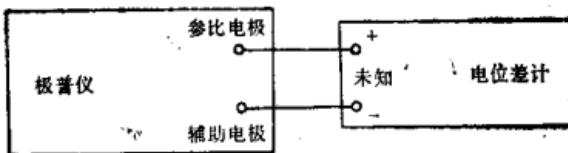
24 外观检查按第 1 条要求进行。

25 安全性能的检定

25.1 用 500 V 兆欧表测定仪器的电源进线端与机壳间的绝缘电阻，应符合 2.1 款规定。

25.2 用功率 0.25—1 kW 的高压试验设备对仪器电源进线端与机壳间进行抗电强度试验，试验电压应为正弦波，频率为 50 Hz，电压值为 1 500 V。历时 1 min 无击穿和飞弧现象。

26 仪器电流示值的线性误差检定



按图接好线路，仪器的电极开关位于“双电极”，导数开关位于“ I_P ”，测量开关位于“阴极溶出”，“电流倍率”转到最灵敏档，(JP-1 A 型和 SJP-1 A 型仪器电极开关位于“双电极”，导数开关位于“常规”，测量开关位于“富集法”，“电流倍率”转到“外接”，电位差计“未知”正端和负端分别接仪器电解池插孔的 4 和 2 脚)。

仪器处于正常工作状态，在电位差计输出电压为零时，将荧屏上光点调至水平坐标的中点，垂直坐标的零点（即 0.25 V, 0 μA）。然后再将电位差计输出电压调至仪器说明书中标明的满刻度的电压值，此时仪器荧光屏上的光点应处于坐标上边界位置（若达不到准确位置，可精确调节“y校对”和“上下调节”，使光点准确达到边界位置）。改变电位差计输出电压，使光点依次移到垂直坐标满刻度的 1/5, 2/5, 3/5, 4/5 的准确位置，记录电位差计的读数 u 。重复上述调整以及测量操作 3 次，按公式（1）计算电流示值的线性误差应符合第 3 条规定。

$$\frac{u_0 - u}{u_m} \times 100\% \leq \pm 1\% \quad (1)$$

式中 u_0 ——仪器的电压示值 (mV)；

u ——电位差计 3 次读数平均值 (mV)；

u_m ——满刻度电压值 (mV)。

27 仪器“电流倍率”的检定

27.1 与仪器“电流倍率”对应的电阻阻值的误差

仪器不开机情况下，导数开关位于“ I_P ”，电极开关位于“y校对”，多用表测量参比电极和辅助电极端 (JP-1 A 和 SJP-1 A 型仪器导数开关位于“常规”，测量电解池插孔的 2, 4 脚)，测量电流倍率各档对应的电阻阻值，其结果应符合第 4.1 款规定。

“电流倍率”各档的电阻阻值由仪器说明书标明。

27.2 仪器“电流倍率”调节器的一致性

仪器的辅助电极和工作电极端串接一个 $1 M\Omega$ 金属膜电阻（为了得到电流示值大于 10 倍最小分度值，可串接 $5 m\Omega$, $100 k\Omega$ 或 $10 k\Omega$ 的金属膜电阻），在工作条件下，记录不同“电流倍率”档扫描过程电流的读数，按式（2）计算相邻“电流倍率”档对同一输入信号测量值的误差 δ 应符合第 4.2 款规定。

$$\delta = \frac{k_2 h_2 - k_1 h_1}{k_1 h_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中 k_1, k_2 ——分别为相邻电流倍率的读数；

h_1, h_2 ——相应于 k_1, k_2 电流倍率下的电流示值 (mm)。

检定时可在 27.1, 27.2 款两种规定的方法中任取一种。

28 仪器分辨率的检定

在 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 氯化钾底液中, 对 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 镉 (II) 和 $1.4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 铅 (III) 溶液进行测定, 应能分辨其导数还原波, 测量两波峰之间的宽度, 按量程范围换算成实际分辨率 (mV) 数应符合第 5 条规定。

29 仪器抗先还原物质能力的检定

对 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 盐酸底液中 $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 铅 (II) 和 $5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 镉 (II) 溶液, 用导数还原波测定, 应能出现明显的镉波峰。

30 仪器检测下限的检定

取 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 盐酸溶液, 选择仪器的最佳工作条件, 在镉 (II) 波峰电位前后的极化电压范围内观测镉 (II) 的波峰高, 重复测定 7 次, 按式 (3) 计算镉 (II) 空白值的标准偏差 S_g (mm)。

$$S_g = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^7 (y_i - \bar{y})^2}{7-1}} \quad (3)$$

式中 y_i —— 第 i 份盐酸溶液测得镉 (II) 峰高 (mm);

\bar{y} —— 7 份盐酸溶液中镉 (II) 峰高平均值 (mm)。

在同样的条件下测定 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 盐酸底液中 $1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 镉 (II) 的波峰高, 重复测定 7 次, 求出镉 (II) 峰高的平均值 \bar{y} (mm), \bar{y} 扣除盐酸溶液中镉 (II) 峰高平均值 \bar{y} 后, 应不小于 3 倍空白值的标准偏差, 即 $\bar{y} - \bar{y} \geq 3 S_g$ 。

31 仪器校准曲线精密度的检定

记录在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 盐酸底液中浓度分别为 $0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 镉 (II) 标准溶液的导数还原波峰高, 对每个浓度的镉 (II) 溶液重复测定 3 次, 求得峰高平均值, 用最小二乘法拟合校准曲线 $y = a + bx$ (y 为波峰高, x 为镉 (II) 浓度), 求出直线的截距 a 和斜率 b , 按式 (4) 计算校准曲线精密度, 其相对标准偏差 RSD 应符合第 8 条规定。

$$RSD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^7 d_i^2}{5-1}} \times \frac{1}{\bar{y}} \times 100\% \quad (4)$$

式中 $d_i = y_i - (a + b x_i)$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^7 (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^7 (x_i - \bar{x})^2}$$

$$a = \bar{y} - b \bar{x}, \quad \bar{x} = \sum_{i=1}^7 x_i / 5, \quad \bar{y} = \sum_{i=1}^7 y_i / 5$$

其中 x_i ——各个镉(II)的浓度($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$);

y_i ——各个镉(II)浓度所相应的极谱波峰高3次测量平均值(mm)。

32 仪器测量精密度的检定

仪器在同一条件下测定 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 盐酸底液中 $1.00 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 镉(II)的极谱波峰高, 连续测定7次, 按式(5)计算测定结果的相对标准偏差应小于1%。

$$RSD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^7 (y_i - \bar{y})^2}{7-1}} \times \frac{1}{\bar{y}} \times 100\% \quad (5)$$

式中 y_i ——第*i*次镉(II)的峰高值(mm);

\bar{y} ——7次镉(II)峰高值的平均值(mm)。

四 检定结果处理和检定周期

33 按本规程检定合格的仪器, 发给检定证书; 不合格的发给检定结果通知书。

第5、6条为非主要检定项目, 检定结果若达不到项目技术要求时, 可在证书中给出具体检定结果。

34 检定周期暂定为一年。

附录

附录 1

溶 液 的 配 制

1 玻璃器皿的洗涤

1.1 用刷子和洗涤剂清洗器皿，并用自来水冲洗。

1.2 在盐酸(1+1)中浸泡24h以上。

1.3 清水冲洗后用蒸馏水冲洗3—4次。

1.4 将器皿干燥后备用。

2 标准溶液*的配制

2.1 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 镉标准溶液的配制

准确称取纯金属镉0.1124g于100ml烧杯中，加浓盐酸5ml(比重1.18，下同)，浓硝酸(比重1.42，下同)1ml，加热使镉全部溶解，将溶液蒸发近干，加浓盐酸1ml后再加热溶液，使其蒸发至近干，冷却后，加浓盐酸8.3ml，移入1000ml容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度并摇匀。

2.2 $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 镉标准溶液的配制

准确吸取 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 镉标准溶液25ml于500ml容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。

2.3 $5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 镉标准溶液的配制

准确吸取 $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 镉标准溶液25ml于250ml容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。

2.4 $5 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 铅标准溶液的配制

准确称取纯金属铅1.0360g于250ml烧杯中，加20ml硝酸

* 国家计量行政部门批准颁布本规程所需标准物质后，即应采用。

(1+1), 加热使铅全部溶解, 将溶液蒸发近干, 加浓盐酸 1 ml 再加热蒸发至近干, 冷却后加浓盐酸 8.3 ml, 移入 1000 ml 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度, 摆匀。

2.5 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 钢标准溶液的配制

准确称取纯金属钢 0.1148 g 于 100 ml 烧杯中, 加浓盐酸 5 ml, 浓硝酸 1 ml, 加热使钢全部溶解, 溶液蒸发近干, 再加 1 ml 浓盐酸后继续加热溶液至近干, 加 8.3 ml 浓盐酸并将溶液移入 1000 ml 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度, 摆匀。

2.6 $7 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 钢标准溶液的配制

准确吸取 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 钢标准溶液 35 ml 于 500 ml 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度, 摆匀。

3 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 氯化钾溶液的配制

称取 74.55 g 氯化钾于 500 ml 烧杯中, 加蒸馏水溶解后移入 1000 ml 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度, 摆匀。

4 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 盐酸溶液的配制

吸取 21 ml 浓盐酸于 250 ml 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度并摇匀。

5 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 盐酸溶液的配制

吸取 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 盐酸溶液 25 ml 于 50 ml 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度并摇匀。

6 分辨率溶液的配制

准确吸取 $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 镉标准溶液 10 ml 和 $7 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 钢标准溶液 10 ml 于 50 ml 容量瓶中, 再移入 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 氯化钾溶液 10 ml, 用蒸馏水稀释至刻度, 摆匀。

7 抗先还原物质能力的溶液配制

准确吸取 $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 铅标准溶液 25 ml 和 $5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 镉标准溶液 5 ml 于 50 ml 容量瓶中, 加入 8.3 ml 浓盐酸, 用蒸馏水稀释至刻度并摇匀。

8 校准曲线溶液的配制

准确吸取 $10.0 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 镉标准溶液 2.5, 5.0, 7.5, 10.0,

12.5 ml 于 50 ml 容量瓶中，加入 2 ml 浓盐酸，用蒸馏水 稀释至 刻度，摇匀。

附录 2

检定记录格式

仪器型号		制造厂		出厂编号	
使用单位				设备编号	
检定日期		检定员		校核员	

检定测试记录

室温 _____ 湿度 _____ 仪器预热时间 _____

1 外观

2 绝缘电阻

3 电流示值的线性误差

光点在y轴 读刻度位置	仪器电压 示值 u_s (mV)	电位差计读数 u (mV)				$\frac{u_s - u}{u_s} \times 100\%$	备注
		1	2	3	平均		
1/5							
2/5							
3/5							
4/5							

4 电流倍率

(1) 电流倍率对应测量电阻阻值

电流倍率	对应测量 电阻阻值	实际测得电阻值				误差(%)	备注
		1	2	3	平均		
25							
15							
10							
6							
4							
2.5							
1.5							
1.0							
0.6							
0.4							
0.25							
0.15							
0.1							
0.06							
0.04							
0.025							
0.015							
0.01							
0.008							
0.004							
0.0025							
0.0015							
0.001							

(2) “电流倍率”调节器的一致性

电流倍率 k	模拟电 阻值	信号读数 h (格)				k•h	$\frac{k_1 h_1 - k_2 h_2}{k_1 h_1} \times 100\%$	备注
		1	2	3	平均			
25								
16								
10								
6								
4								
2.5								
1.5								
1.0								
0.6								
0.4								
0.25								
0.15								
0.1								
0.06								
0.04								
0.025								
0.015								
0.01								
0.006								
0.004								
0.0025								
0.0015								
0.001								

5 仪器分辨率

In (Ⅲ) 峰电位:

Cd (Ⅱ) 峰电位:

结论:

6 仪器的检测下限

测 定 溶 液	Cd (I) 峰 高 (格)							不均
	1	2	3	4	5	6	7	
0.5 mol·dm ⁻³ HCl								
1×10 ⁻² mol·dm ⁻³ Cd (I)								

$$S_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^7 (y_i - \bar{y})^2}{7-1}}, \quad 3S_y =$$

$$\bar{y} = \quad , \quad \bar{H} =$$

$$\bar{H} - \bar{y} =$$

结论：

7 仪器的校准曲线精密度

电流倍率：

Cd (I) 峰电位：

Cd (I) 浓度 (mg·dm ⁻³)	Cd (I) 峰高 (格)				a + bx _i	d _i	d _i ²
	1	2	3	平均			
0.50							
1.00							
1.50							
2.00							
2.50							

计算：

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^5 x_i / 5 = 1.50 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\bar{y} = \sum_{i=1}^5 y_i / 5 =$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^5 (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^5 (x_i - \bar{x})^2} =$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x} =$$

$$RSD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{3}} \times \frac{1}{\bar{y}} \times 100\% =$$

8 仪器测量精密度

电流倍率:

Cd (I) 峰电位:

次 数	1	2	3	4	5	6	7	平均
峰高(格)								

$$RSD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{7-1}} \times \frac{1}{\bar{y}} \times 100\%$$

附录 3

检定证书和检定结果通知书（背面）格式

检 定 结 果

外观

安全性能

电流示值的线性误差

电流倍率

分辨率

抗先还原物质能力

检测下限

校准曲线精密度

测量精密度

