

JJG

中华人民共和国国家计量检定规程

JJG 549—88

方 波 极 谱 仪

JJG 549—88

(试 行)


1988年3月22日批准

1989年2月1日实施

国家计量局

方波极谱仪试行检定规程

Verification Regulation of
Square Wave Polarograph



JIG 549—88

本检定规程经国家计量局于1988年3月22日批准,并自1989年2月1日起施行。

归口单位: 上海市标准计量管理局

起草单位: 上海市测试技术研究所

本规程技术条文由起草单位负责解释。

本规程主要起草人：

蒋子刚（上海市测试技术研究所）

目 录

一 概述	(1)
二 技术要求	(1)
三 检定条件	(2)
(一) 检定环境条件	(2)
(二) 检定用的试剂和设备	(2)
四 检定项目和检定方法	(3)
五 检定结果处理和检定周期	(5)
附录1 名 词 术 语	(6)
附录2 试验溶液的配制	(7)
附录3 铜、铅、镉、锌极谱仪标准物质	(11)

方波极谱仪试行检定规程

本规程适用于新制造、使用中和修理后的方波极谱仪（以下简称仪器）的检定。

一 概 述

仪器采用直流扫描电压上叠加方波并用门电路技术消除残余电流中双电层充电电流，仅记录电解电流的交流组分，以降低仪器的检测限，改善分辨率和提高抗先还原物质的能力。

仪器由主机、滴汞电极和记录仪三个部分组成。

仪器的工作方法分滴汞极谱法和单滴汞极谱法，本规程采用滴汞极谱法。

二 技 术 要 求

1 仪器的外观

1.1 新制造的仪器，表面镀涂层不得有明显的剥落和擦伤。

1.2 所有紧固件应安装牢固，各调节器应工作正常。

1.3 每台仪器应在明显位置标志仪器的名称、型号、制造厂名、制造日期及编号。

2 仪器的噪音

在5 min内仪器输出漂移不大于2 mV。

3 定量检测下限

在 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 氨水—— $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 氯化铵底液中，选择仪器最佳工作条件，测定 $1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Cd}(\text{II})$ 时，镉的峰高值不小于10倍空白值的标准偏差。

4 精密度

在 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 氨水—— $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 氯化铵底液中，仪器在同一条件下，连续测定 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Cd}(\text{II})$ 10次，其测量结果的变异系数应小于2%。

5 分辨率

应能分辨峰电位相差 35 mV 的两种电活性物质。

6 抗先还原物质的能力

抗先还原物质能力应大于 1000 : 1。

7 校准曲线的准确度

用 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 铜、铅、镉、锌极谱仪标准物质检定校准曲线时，3 次测定的平均值与标准物质实际值的相对误差不超过 $\pm 5\%$ 。

8 仪器的安全性能

8.1 仪器的电源进线端与机壳间的绝缘电阻不低于 20 M Ω 。

8.2 在正常工作条件下，仪器的电源进线端与机壳间能承受 1 500 V 50 Hz 的正弦交流电压，历时 1 min 试验无击穿或飞弧现象。

三 检定条件

(一) 检定环境条件

9 环境温度 5~35℃ (测量时，在 1 h 内室温变化不应超过 $\pm 1^\circ\text{C}$)。

10 相对湿度不大于 85%。

11 仪器应水平放置，周围无强电磁场干扰，无影响使用的震动。

12 供电电源 220 ± 22 (V)； 50 ± 0.5 (Hz)。

(二) 检定用的试剂和设备

13 标准溶液用纯金属或其氧化物 (纯度在 99.99% 以上)、优级纯酸、去离子水配制。其他试剂为分析纯以上。

14 分析天平准确度为 0.000 1 g。

15 A 级容量瓶和移液管。

16 滴汞电极中汞的纯度为分析纯以上。

17 除氧用的氮气纯度为 99.9% 以上。

18 铜、铅、镉、锌极谱仪标准物质，具体技术规格见附录 3。

四 检定项目和检定方法

19 外观检查

用目视观察,或用手进行适当的拧动,按1.1、1.2和1.3款要求进行(使用中和修理后的仪器仅检定1.2款)。

20 仪器在检定前,通电预热30 min,在记录极谱图之前要通氮10 min。在检定过程中如发现滴汞电极性能不良,可作适当处理,再进行检定。

21 仪器噪音的检定

仪器电极端外接1 MΩ电阻,衰减器放置在最低档。记录仪采用自动走纸,把记录笔置于某个适当位置,记录5 min内随时间变化的仪器输出的曲线。根据量程范围,换算出仪器的噪音值,其值不应大于2 mV。

22 定量检测下限的检定

取6份1 mol·dm⁻³氨水——1 mol·dm⁻³氯化铵底液的空白溶液,选择仪器最佳工作条件,在Cd(Ⅰ)峰电位前后的极化电压范围内记录空白溶液的极谱图,按式(1)计算出空白值的标准偏差S_z(mm),

$$S_z = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (x_i - \bar{x})^2}{6-1}} \quad (1)$$

式中: x_i——第i份空白溶液的空白值(mm),

\bar{x} ——空白的平均值(mm)。

再取6份1 mol·dm⁻³氨水——1 mol·dm⁻³氯化铵底液的1 × 10⁻⁷ mol·dm⁻³ Cd(Ⅰ)溶液,与测定空白溶液的相同条件下记录极谱图,按式(2)计算出Cd(Ⅰ)的峰高平均值 \bar{H} (mm),

$$\bar{H} = \frac{\sum_{i=1}^6 H_i}{6} - \bar{x} \quad (2)$$

式中: H_i——第i份1 × 10⁻⁷ mol·dm⁻³ Cd(Ⅰ)的峰高值(mm),

\bar{x} ——空白平均值 (mm)。

\bar{H} 应不小于 10 倍空白值的标准偏差；即 $\bar{H} \geq 10 S_{\bar{x}}$ 。

23 精密度的检定

在 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 氨水—— $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 氯化铵底液中，仪器在同一条件下，连续 10 次记录 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Cd(Ⅱ) 的极谱图，按式 (3) 和式 (4) 计算出变异系数 CV(%)；

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10} (x_i - \bar{x})^2}{10 - 1}} \quad (3)$$

$$CV = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\% \quad (4)$$

式中： x_i ——第 i 次 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Cd(Ⅱ) 的峰高值 (mm)；
 \bar{x} —— $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Cd(Ⅱ) 的峰高平均值 (mm)；
 S ——10 次测定的标准偏差 (mm)。

变异系数 CV 应小于 2%。

24 分辨率的检定

记录在 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 氯化钾底液中的 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Cd(Ⅱ) 和 $5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ In(Ⅲ) 的极谱图，镉峰和铟峰应能分辨。测量两波峰之间的宽度，按量程范围换算成实际分辨的 mV 数应不大于 35 mV。

25 抗先还原物质能力的检定

记录在 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 盐酸底液中的 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Pb(Ⅱ) 和 $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Cd(Ⅱ) 的极谱图，应能出现明显的镉峰。

26 校准曲线准确度的检定

记录在 pH 5 的醋酸-醋酸铵底液中浓度各为 2、1.5、1、0.5、0.2 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 铜、铅、镉、锌混合标准溶液的极谱图，每个浓度重复测定 3 次，其平均值用线性回归法作出铜、铅、镉、锌 4 条校准曲线。

与测定标准溶液相同条件下，记录在 pH 5 的醋酸-醋酸铵底液中铜、铅、镉、锌极谱仪标准物质的极谱图，重复测定 3 次，从校准曲

线上分别求得铜、铅、镉、锌的含量，按式(5)计算出3次测定的平均值与标准物质实际值的相对误差 $R(\%)$ ，

$$R = \frac{\bar{x} - \mu}{\mu} \times 100\% \quad (5)$$

式中： \bar{x} ——3次测定的平均值($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)，

μ ——标准物质的实际值($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。

相对误差应不超过 $\pm 5\%$ 。

27 安全性能的检定

27.1 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，绝缘电阻应不低于20 M Ω 。

27.2 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之间进行抗电强度试验。试验电压应为基本正弦波、频率为50 Hz电压值为1500 V、历时1 min、无击穿或飞弧现象。

五 检定结果处理和检定周期

28 按本规程检定合格的仪器，发给检定证书或加盖合格印。不合格的发给检定结果通知书。

29 检定周期为3年，在使用中如发现疑问时，应随时申请检定。

附 录

附录 1

名 词 术 语

1 汞滴振幅

在方波极谱测定中,使用滴汞电极时,由于汞滴的变化,存在着生成、滴落的过程,其反映在记录图谱上,就出现电流上下移动的周期性变化,这一周期性的变化值称为汞滴振幅。

2 峰高

在典型的方波极谱图中,把各汞滴振幅中点相互连接起来,所绘制的曲线作为测量峰高的依据。以曲线底边的切线为基准,再由波峰顶端作 x 轴的垂线与基准线相交,求得的交点和顶端之间的距离称为极谱的峰高。

3 仪器的噪音

仪器电极端外接模拟电解池,在规定条件下,仪器输出信号的波动和变化范围。噪音以 mV 值表示。

4 空白值

将空白溶液在被测物峰电位前后作极谱图,然后绘制出极谱图中汞滴振幅中点连线的曲线,并作出曲线上、下两侧最高峰的平行线,平行线之间的宽度即为空白值,它是仪器、空白溶液、电极等影响的结果。

5 定量检测下限

仪器能确切反映物质最低含量的能力,其检测峰高应十倍于空白值的标准偏差。

6 分辨率

仪器能鉴别峰电位相近的两种被测物质的能力。

7 抗先还原物质能力

仪器能从高含量先期还原物质中,测出低含量物质的能力。

附录 2

试验溶液的配制

1 配制器皿的清洗

- 1.1 清水冲洗。
- 1.2 在硝酸 (1+3) 中浸泡一周。
- 1.3 去离子水冲洗十次以上。
- 1.4 将洗净的器皿干燥后备用。

2 底液的配制

2.1 $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 氨水— $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 氯化铵底液的配制

称取氯化铵 106.8 g 于 1 000 mL 烧杯中, 加 500 mL 水, 搅拌溶解后移至 1 000 mL 容量瓶中, 加入 154 mL 优质纯浓氨水 (比重 0.9, 下同), 20 g 无水亚硫酸钠, 摇动溶液使亚硫酸钠完全溶解, 再用水稀释至刻度, 充分摇匀。

2.2 $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 盐酸底液的配制

取 167 mL 浓盐酸 (比重 1.18, 下同) 于 1 000 mL 容量瓶内, 用水稀释至刻度, 充分摇匀。

2.3 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 氯化钾底液的配制

称取氯化钾 29.82 g 于 200 mL 烧杯中, 加水溶解后移至 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 充分摇匀。

2.4 pH 5 醋酸-醋酸铵底液的配制

准确吸取 4 mL 冰醋酸 (比重 1.094) 于 500 mL 容量瓶内, 准确加入 3 mL 优质纯浓氨水, 用水稀释至刻度, 充分摇匀。

3 标准溶液的配制

3.1 镉标准溶液的配制

3.1.1 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Cd (II) 标准溶液的配制

准确称取镉 0.1124 g 于 100 mL 烧杯中, 加浓盐酸 5 mL、浓硝酸 (比重 1.42, 下同) 1 mL, 加热使镉全部溶解, 蒸发至近干, 加浓盐酸 1 mL 后再加热至近干, 加浓盐酸 10 mL, 移入至 1 000 mL 容量瓶内, 用水稀释至刻度, 充分摇匀。

3.1.2 $5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Cd (I)}$ 标准溶液的配制

准确吸取 10 mL $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Cd (I)}$ 标准溶液于 200 mL 容量瓶内, 用水稀释至刻度, 充分摇匀。

3.1.3 $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Cd (I)}$ 标准溶液的配制

准确吸取 10 mL $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Cd (I)}$ 标准溶液于 500 mL 容量瓶内, 用水稀释至刻度, 充分摇匀。

3.1.4 $5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Cd (I)}$ 标准溶液的配制

准确吸取 10 mL $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Cd (I)}$ 标准溶液于 100 mL 容量瓶内, 用水稀释至刻度, 充分摇匀。

3.1.5 $2 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Cd (II)}$ 标准溶液的配制

准确吸取 5 mL $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Cd (II)}$ 标准溶液于 500 mL 容量瓶内, 用水稀释至刻度, 充分摇匀。

3.2 镉标准溶液的配制

3.2.1 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ In (I)}$ 标准溶液的配制

准确称取镉 0.1148 g 于 100 mL 烧杯中, 加浓盐酸 5 mL、浓硝酸 1 mL, 加热使镉全部溶解, 蒸发至近干, 加浓盐酸 1 mL 后再加热至近干, 加浓盐酸 10 mL, 移入至 1 000 mL 容量瓶内, 用水稀释至刻度, 充分摇匀。

3.2.2 $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ In (I)}$ 标准溶液的配制

准确吸取 25 mL $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ In (I)}$ 标准溶液于 1 000 mL 容量瓶内, 用水稀释至刻度, 充分摇匀。

3.3 $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Pb (II)}$ 标准溶液的配制

准确称取铅 1.036 g 于 100 mL 烧杯中, 加浓盐酸 5 mL、浓硝酸 1 mL, 加热使铅全部溶解, 蒸发至近干, 加浓盐酸 1 mL 后再加热至近干, 加浓盐酸 10 mL, 移入至 1 000 mL 容量瓶内, 用水稀释至刻度, 充分摇匀。

3.4 铜、铅、镉、锌混合标准溶液的配制

3.4.1 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 铜、铅、镉、锌单离子母液的配制

准确称取铜、铅、镉、锌各 1.000 0 g 分别置于 100 mL 烧杯中, 各加浓盐酸 5 mL、浓硝酸 1 mL, 加热使之全部溶解, 蒸发至近干,

加浓盐酸 1 mL 后再加热至近干, 加浓盐酸 10 mL, 分别移入至 1 000 mL 容量瓶内, 用水稀释至刻度, 充分摇匀。

3.4.2 10、7.5、5、2.5、1 mg·L⁻¹ 铜、铅、镉、锌混合标准溶液系列的配制

准确吸取 1 g·L⁻¹ 铜、铅、镉、锌单离子母液各 20、15、10、5、2 mL 置于各自 2 000 mL 容量瓶内, 用水稀释至刻度, 充分摇匀。

4 试验溶液的配制

4.1 检定定量检测下限的试验溶液配制

4.1.1 1 mol·dm⁻³ 氨水——1 mol·dm⁻³ 氯化铵底液的空白溶液配制

吸取 25 mL 2 mol·dm⁻³ 氨水——2 mol·dm⁻³ 氯化铵底液于 50 mL 容量瓶内, 用水稀释至刻度, 充分摇匀。

4.1.2 1 mol·dm⁻³ 氨水——1 mol·dm⁻³ 氯化铵底液的 1×10^{-7} mol·dm⁻³ Cd (II) 溶液的配制

准确吸取 25 mL 2×10^{-7} mol·dm⁻³ Cd (II) 标准溶液于 50 mL 容量瓶内, 用 2 mol·dm⁻³ 氨水——2 mol·dm⁻³ 氯化铵底液稀释至刻度, 充分摇匀。

4.2 检定精密度的试验溶液配制

准确吸取 25 mL 2×10^{-6} mol·dm⁻³ Cd (II) 标准溶液于 50 mL 容量瓶内, 用 2 mol·dm⁻³ 氨水——2 mol·dm⁻³ 氯化铵底液稀释至刻度, 充分摇匀。

4.3 检定分辨率的试验溶液配制

准确吸取 10 mL 5×10^{-6} mol·dm⁻³ Cd (II) 标准溶液和 10 mL 2.5×10^{-6} mol·dm⁻³ In (III) 标准溶液于 50 mL 容量瓶内, 再吸取 25 mL 0.4 mol·dm⁻³ 氯化钾底液于容量瓶内, 用水稀释至刻度, 充分摇匀。

4.4 检定抗先还原物质能力的试验溶液配制

准确吸取 10 mL 5×10^{-6} mol·dm⁻³ Pb (II) 标准溶液和 10 mL 5×10^{-6} mol·dm⁻³ Cd (II) 标准溶液于 50 mL 容量瓶内, 再吸取 25 mL 2 mol·dm⁻³ 盐酸底液于容量瓶中, 用水稀释至刻度, 充分摇匀。

4.5 检定校准曲线准确度的试验溶液配制

4.5.1 绘制校准曲线的试验溶液配制

准确吸取 10, 7.5, 5, 2.5, 1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 铜、铅、镉、锌混合标准溶液各 10 mL 于 50 mL 容量瓶内, 用 pH 5 醋酸-醋酸铵底液稀释至刻度, 充分摇匀。

4.5.2 标准物质的试验溶液配制

准确吸取铜、铅、镉、锌极谱仪标准物质 10 mL 于 100 mL 烧杯中, 加 1 mL 浓盐酸, 加热蒸发至近干, 用 pH 5 醋酸-醋酸铵底液转移至 50 mL 容量瓶内, 用该底液稀释至刻度, 充分摇匀。

附录 3

铜、铅、镉、锌极谱仪标准物质

凡经国家计量行政部门认可的，符合下列技术要求的水质极谱仪标准物质均可使用。

水质极谱仪标准物质的标准值及其不确定度（以单次测量的95%置信度的置信区间表示）：

铜 $5.01 \pm 0.09 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

铅 $5.03 \pm 0.10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

镉 $5.02 \pm 0.08 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

锌 $5.01 \pm 0.09 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

标准物质的贮存稳定期为一年以上。
