

中 华 人 民 共 和 国

国家计量检定规程汇编

化 学

(四)

1993

中国计量出版社

中 华 人 民 共 和 国

国家计量检定规程汇编

化 学

(四)

1 9 9 3

中 国 计 量 出 版 社

(京)新登字 024 号

图书在版编目 (CIP) 数据

中华人民共和国国家计量检定规程汇编·化学(四)·1993/国家技术监督局计量司量值传递处编。—北京:中国计量出版社,1994
ISBN 7-5026-0714-5

I. 中… II. 国… III. ①计量-国家检定-规程-中国②化学计量-国家检定-规程-中国 IV. ①TB 9-65②TB 99-65

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (94) 第 06786 号

中华人民共和国
国家计量检定规程汇编

化 学

(四)

1993

国家技术监督局计量司量值传递处 编

*

中国计量出版社出版

北京和平里西街甲2号

中国计量出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 850×1168/32 印张 8 字数 227 千字

1994 年 9 月第 1 版 1994 年 9 月第 1 次印刷

印数 1—4000

ISBN 7-5026-0714-5/TB·449

定价 8.00 元

说 明

我国计量法规定，“计量检定必须执行计量检定规程”。

为满足各级计量行政部门、法定计量机构或其他有关单位开展计量检定及计量执法监督工作的迫切需要和使用方便，国家计量检定规程除出版单行本外，还按照计量学科和专业特点出版汇编本。

本书为化学计量检定规程汇编第（四）册，汇编了1993年度新批准和颁布的化学计量专业的国家计量检定规程17种。

国家技术监督局计量司量值传递处

1994年5月

目 录

1	JJG 228—93	静态激光小角光散射光度计检定规程	(1)
2	JJG 342—93	凝胶色谱仪检定规程	(23)
3	JJG 800—93	电位溶出分析仪检定规程	(39)
4	JJG 801—93	化学发光法氮氧化物分析仪检定规程	(53)
5	JJG 814—93	自动电位滴定仪检定规程	(65)
6	JJG 816—93	二氧化硫气体报警器检定规程	(87)
7	JJG 820—93	手持糖量(含量)计及手持 折射仪检定规程	(101)
8	JJG 821—93	总有机碳分析仪检定规程	(117)
9	JJG 822—93	钠离子计检定规程	(133)
10	JJG 823—93	离子色谱仪检定规程	(147)
11	JJG 824—93	生物化学需氧量(BOD ₅)测定仪 检定规程	(167)
12	JJG 825—93	测氮仪检定规程	(181)
13	JJG 826—93	二级标准分流式湿度发生器检定 规程	(195)
14	JJG 844—93	回潮率测定仪检定规程	(213)
15	JJG 845—93	原棉水份测定仪检定规程	(221)
16	JJG 846—93	光散射式数字粉尘测试仪检定规程	(229)
17	JJG 847—93	滤纸式烟度计检定规程	(239)

静态激光小角光散射光

度计检定规程

Verification Regulation of Static
Low Angle Laser Light Scattering
Spectrophotometer



JIG 228-93

本检定规程经国家技术监督局于1992年11月24日批准，并自1993年5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：

周以华 （国家标准物质研究中心）

参加起草人：

袁和林 （国家标准物质研究中心）

静态激光小角光散射光度计检定规程

本规程适用于新制造、使用中和修理后的以氦氖激光器为光源的静态激光小角光散射光度计（以下简称仪器）的检定。

一 概 述

当一束光通过高分子溶液时，因分子的热运动，使在入射光方向以外的各个方向上产生光散射。这种散射通常叫瑞利（Rayleigh）散射。由于散射光强有角度依赖性，故在散射角 θ 方向的散射强度用瑞利因子 R_θ 表示。若检测器信号对光强的响应是线性的，且入射光经过散射池的光强损失忽略不计，则按瑞利因子的定义可写为：

$$R_\theta = D \cdot (\sigma \cdot l)^{-1} \cdot G_\theta / G_0 \quad (1)$$

式中 G_0 ——衰减后的入射光强信号值；

G_θ ——与入射光成散射角 θ 方向上的散射光强信号值；

l ——散射体积在入射光方向上的长度；

σ ——散射立体角；

D ——衰减器常数；

$$D = G_0 / G'_0 \quad (2)$$

式中 G'_0 ——未经衰减的入射光强信号值。

溶质对溶液的瑞利因子的贡献称为剩余瑞利因子 ΔR_θ 。溶液与纯溶剂在相同的测试条件下，测得的 ΔR_θ 为：

$$\Delta R_\theta = D \cdot (\sigma \cdot l)^{-1} \cdot [(G_\theta / G_0)_i - (G_\theta / G_0)_s]$$

或 (3)

$$\Delta R_\theta = \phi \cdot n \cdot [(G_\theta / G_0)_i - (G_\theta / G_0)_s] \quad (4)$$

式中 ϕ ——仪器常数；

n ——溶剂的折光指数；

$(G_\theta / G_0)_i$ ——溶液的散射光强信号值与衰减后的入射光强信号值之比；

$(G_\theta / G_0)_s$ ——溶剂的散射光强信号值与衰减后的入射光强信号值之

比;

当 $\theta \rightarrow 0$, 稀溶液时, ΔR_θ 与溶质的重均分子量 $\bar{M}_w$ 之间存在下述关系:

$$\frac{K \cdot c}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{\bar{M}_w} + 2 A_2 \cdot c \quad (5)$$

关系式中德拜 (Debye) 常数 K 为:

$$K = 2 \pi^2 \cdot n^2 \cdot (dn/dc)^2 \cdot (1 + \cos^2 \theta) / \lambda^4 \cdot N \quad (6)$$

式 (5)、(6) 中 c ——溶液浓度 (g/ml);

A_2 ——第二维利系数;

dn/dc ——溶液的折光指数对浓度变化的增量 (ml/g);

λ ——入射光在真空中的波长 (cm);

N ——阿佛加德罗 (Avogadro) 常数。

从式 (5) 可知, 测量 4~5 种以上不同浓度溶液的 ΔR_θ , 以 $(K \cdot c / \Delta R_\theta)$ 对 c 作图, 获得直线, 当浓度外推到零时, 由截距可求得 $\bar{M}_w$; 由斜率可求得溶液体系的 A_2 。

仪器通常由光源、投光系统 (由透镜组、衰减器组构成)、样品池、光接收系统、检测系统、显示或记录系统组成。

二 技术要求

1 外观

1.1 仪器应具有下列标志: 名称、型号、制造厂名、出厂日期、出厂编号。

1.2 仪器各开关、调节器、按键等能正常工作。

1.3 仪器能平稳地置于水平工作台上, 各紧固件应无松动, 接插件应紧密配合、接触良好。

2 开机

2.1 仪器开启后无异常杂音, 各显示装置与记录系统能正常工作。

2.2 开机 2 h 后, 光电倍增管电压波动不得超过 $\pm 1\%$ 。

2.3 仪器光路系统常控部分:

2.3.1 快门

工作正常。

2.3.2 光场阑

在仪器标明的刻度范围内可调。

2.3.3 环形光阑

在 P_0 位及仪器规定的角度范围内可调。

2.3.4 滤波时间控制旋钮

在量程范围内可调。

2.4 散射池

2.4.1 散射池各零件齐全。散射池窗无划痕、无污迹。散射池窗与池芯组合后无渗漏。

2.4.2 散射池位置调节旋钮能在水平、垂直方向上调节。散射池聚焦调节旋钮可调。

3 基线漂移

3.1 记录仪: $< \text{满刻度的} 1\% / \text{h}$ 。

3.2 数字显示仪表示值变化: $< \text{满刻度的} 0.5\% / \text{h}$ 。

4 衰减片

各衰减片衰减常数的示值误差不得超过 $\pm 1\%$ 。

5 仪器准确度 (以 $\bar{M}_{w\text{标}}$ 表示)

$$\Delta M = \pm 14\% \bar{M}_{w\text{标}}$$

6 仪器测量精密度 (对 $\bar{M}_w$ 而言)

$$C.V. (\%) = \frac{S_x}{\bar{x}} \times 100\% \leq 5\%$$

7 仪器的灵敏度

可检出的最小剩余瑞利因子 $\Delta R_{\theta \min}$ 应达到 $\leq 8 \times 10^{-7} \text{cm}^{-1}$ 。

三 检 定 条 件

8 环境条件

8.1 电源电压

单相: 220V $\pm$ 10 V; 50 Hz, 应有稳压装置。

8.2 室温

室温 15~30℃; 最好控制在26℃以下。在检定期间温度波动不得超过 2℃。

8.3 相对湿度 $<$ 70%。

8.4 无烟、无尘、无化学烟雾、无腐蚀性气体。

8.5 室内无强光直照, 光线较暗。

8.6 仪器周围无震动, 无强电、磁场干扰。

9 检定设备和材料

9.1 天平

称量 200 g; 分度值 0.1 mg。经计量部门检定合格。

9.2 玻璃器皿

9.2.1 25 或 50 ml 磨口碘瓶 (或三角烧瓶) 5 个。

9.2.2 10 或 25 ml 容量瓶, B 级, 5 个。经过容量校正。

9.2.3 1, 2, 5 ml 移液管, B 级, 各一支。经过容量校正。

9.3 化学试剂

甲苯: 化学纯或分析纯。

苯: 化学纯或分析纯。

环己烷: 分析纯。

甲醇: 分析纯。

氯仿: 分析纯。

丙酮: 分析纯。

四氯化碳: 分析纯。

异丙醇: 分析纯。

甲乙酮 (即丁酮): 分析纯。

高纯水。

化学纯试剂需经纯化处理后使用。

9.4 标准物质*

* 国务院计量行政部门批准相应标准物质后, 即应采用。

9.4.1 有机溶剂体系：采用聚苯乙烯标准物质，分子量选取 10^5 数量级。

9.4.2 水溶性体系：采用有关标准物质。

9.4.3 采用重均分子量为 5×10^3 左右的窄分布聚苯乙烯标准物质。

9.5 滤膜与过滤器

采用孔径为 $0.1 \sim 0.22 \mu\text{m}$ 聚四氟乙烯（或聚碳酸酯）微孔滤膜及孔径为 $0.22 \mu\text{m}$ 纤维素酯类微孔滤膜。

过滤器选用 10 ml 或 20 ml 针筒注射过滤器。

四 检定项目和检定方法

10 外观检查

按第1条要求进行。

11 开机检查

11.1 按第2条要求进行。

11.2 散射池的检定按下述要求进行。

将洁净完好的散射池窗与池芯等部件组合好，作渗漏检查和洁净度检查。

渗漏检查：用注射器经池入口管注入经过滤的待测溶剂，并使其充满整个池及管路系统，堵住出口，在微带压力下保持 $1 \sim 2 \text{min}$ ，观察各连接处有无渗漏现象。若有渗漏现象，应予紧固或重行组装。

洁净度检查：将环形光阑置于 $3 \sim 7^\circ$ 观察环处，视场光阑转至 1.5mm 处（或说明书中规定位置），让待测溶剂经过滤后流入散射池，打开“手控”快门或将显微镜置于光路中，从显微镜观察光斑均匀情况。若光斑比较均匀，光圈内无明显亮点或花纹，则认为洁净度合格。否则应调节散射池位置旋钮或光路系统，进一步观察光斑均匀情况。若光斑仍不均匀，光圈轮廓内仍不清晰，则应重行清洗散射池有关部件。

12 基线漂移的检定

仪器开机 2 h 后，开始记录数字显示仪表显示值或把记录仪记录

笔调至满刻度 50% 处的位置, 运行 1 h 后观察其数值变化。

13 衰减片衰减常数示值误差的检定

取下散射池组件, 将环形光阑取 P_0 位, 视场光阑取 1.5 mm。反复核实手控“快门”拉出与推进时输出显示数值, 最好分别为 1000 和 0, 或在光电倍增管允许的高压范围内, 使输出值尽可能大。然后, 分别测定各衰减片衰减后和未经衰减时的入射光强信号值, 并按式(2)计算各衰减片的衰减常数。

测得的衰减常数的示值误差不超过 $\pm 1\%$ 时, 仍可继续使用出厂标定值, 否则应采用新的检定常数。

衰减片组合的总衰减常数值应是各衰减片衰减常数的乘积。

14 仪器准确度的检定

14.1 常用检定条件

入射场阑: 1.5 mm。

散射场阑: 通常选取 0.15~0.2 mm。

环形光阑: 视光的稳定性、样品分子量大小, 选择相应的角度范围。

滤波时间: 0.1~0.3 s。

记录或扫描时间: 不少于 2 min。

温度: 视样品设定温度, 一般选取环境温度为 $23 \pm 3^\circ\text{C}$ 。

14.2 仪器常数 ϕ 的标定

14.2.1 标定仪器常数时, 常用的几种液体的平均瑞利因子, 折光指数及密度值, 见表 1。

14.2.2 仪器常数 ϕ 和背景参数 δ 的标定

采用已知 R_0 的溶剂标定仪器常数 ϕ , 其间具有如下关系式:

$$R_0/n = \phi \cdot [(G_0/G_0) - \delta] \quad (7)$$

标定时, 首先选取 14.1 款中推荐的常用检定条件和衰减片等测试条件。然后, 选用表 1 中 4 种已知 R_0 和 n 的纯液体物质, 按密度大小依次注入散射池中, 分别测定 G_0 和 G_0 。以所用液体的 (R_0/n) 值作纵坐标, 测得的 (G_0/G_0) 值为横坐标, 作图得到直线。其线性相关系数 r 应达到 0.995 以上。这时直线的斜率为仪器常数 ϕ , 截距

表 1

物质名称	$d_{20}^{20^{\circ}\text{C}}$ (g/cm ³)	$n_{(633)}^{23^{\circ}\text{C}}$	$R_D^{23, G} \times 10^6 (\text{cm}^{-1})$ (633)	备 注
环 己 烷	0.778 5	1.425 4	5.13	
丙 酮	0.791 0	1.357 4	4.21	
甲 醇	0.792 0	1.327 4	2.90	
丁 酮	0.805 4	1.377 3	4.50	
甲 苯	0.866 9	1.492 1	14.02	
苯	0.879 0	1.497 1	12.63	
水	0.998 2	1.332 4	1.2	
氯 仿	1.489 2	1.444 4	6.77	
四氯化碳	1.594 0	1.458 2	5.97	

为 $\phi \cdot \delta$, 其值与背景有关。

标定求得的仪器常数应该进行验证。验证方法与要求可参照 14.3 款进行。纯溶剂的 R_D 值按式 (7) 进行计算。

14.3 溶剂瑞利因子 R_D 的测定和最佳检定条件的选择

对于仪器说明书中提供几何常数值的仪器, 可不作仪器常数的标定实验, 但必须进行本项测定。

测定时, 首先试选 14.1 款中常用检定条件和衰减片, 然后测定配制溶液时所使用的纯溶剂的 G_s 和 G_o 。根据该仪器说明书中提供的几何常数, 按式 (1) 计算该溶剂的 R_D 值, 并与附录 1 提供的标准值对比。对于有机溶剂类, 其误差应小于 $\pm 2.0\%$; 对于水溶剂类, 其误差应小于 $\pm 5.0\%$ 。否则, 应重新选取检定条件和衰减片, 或同时调节散射池位置与光路系统, 再重新测定、计算和对比, 以求获得最佳检定条件和 R_D 值。

14.4 仪器准确度的检定

在 14.2 款或 14.3 款选定的检定条件下, 通过高聚物分子量的测定, 以求获得仪器的准确度。

检定时, 先测定纯溶剂的 G_s 和 G_o 值, 后按浓度由稀到浓的顺序, 测定预先配制的 4 个浓度的样品溶液的 G_s 和 G_o 值, 所用溶剂或样品

溶液需经过滤。操作时，切勿带进气泡。更换溶液时，应以3~5 ml以上溶液替换出前一浓度的溶液。

G_0 值的测定：调环形光阑和视场光阑至选定值，使衰减片处于原位。以很慢的速度轻推注射过滤器，使一定体积的溶液缓慢流过散射池，待池芯充满溶液或更迭溶液完毕后，拉开手控“快门”，调定光强信号值，稳定扫描2 min以上，读取显示的稳定值，作为 G_0 值，随后按下手控“快门”。

G_0 值的测定：插入选定的衰减片，置环形光阑于 P_0 位、视场光阑于1.5 mm处，拉开手控“快门”，扫描2 min以上后，读取显示的稳定值，作为 G_0 值。随后关闭手控“快门”。

每个样品至少重复测试5次以上。

14.5 计算与结果

查出检定温度下各有关物理常数。按式(3)或(4)计算各浓度的 ΔR_0 ，按式(6)计算 K 。以 $(K \cdot c / \Delta R_0)$ 对 c 作图，用最小二乘法或作图法处理，求得直线外推的截距，并由截距的倒数值，计算出 $\bar{M}_w$ 。

同时，参照附录4，计算该直线的线性相关系数 r 值，并与附录5表对照，其值应优于临界值，此时测得的 $\bar{M}_w$ 方为有效，否则此数值应予剔除，并重新测量。

根据上述5次以上重复测定的结果，按下式求出 ΔM ：

$$\Delta M = \pm \frac{\bar{M}_{w\text{平}} - \bar{M}_{w\text{标}}}{\bar{M}_{w\text{标}}} \times 100\% \quad (8)$$

式中 $\bar{M}_{w\text{平}}$ ——5次以上重复测得 $\bar{M}_w$ 的平均值；

$\bar{M}_{w\text{标}}$ ——标准物质提供的 $\bar{M}_w$ 标准值；

所得 ΔM 值若高于 $\pm 14\%$ ，即视为不合格。

15 仪器测量精密度（以平均值相对标准偏差表示）的检定

根据14.4款中重复测定的结果，用式(9)、(10)计算平均值标准偏差 s_x 和平均值相对标准偏差C.V.：

$$s_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (9)$$

$$C.V.(%) = \frac{S_{\bar{x}}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (10)$$

- 式中 x_i ——每次重复测定的重均分子量;
 $\bar{x}$ ——多次测定的重均分子量平均值;
 n ——重复测定次数。

16 仪器灵敏度的检定

取重均分子量为 5 000 左右的聚苯乙烯标准物质, 配制成浓度约为 1 g/l 的甲苯溶液。选取检定仪器准确度时的测试条件, 分别测定甲苯纯溶剂和溶液的 G_s 和 G_o , 按式 (3) 或式 (4) 计算出 ΔR_s 值。按技术要求第 7 条指标判断是否合格。

五 检定结果处理和检定周期

17 以上检定的各项数据, 均需记录在原始记录纸上。各项计算过程、绘图和结果亦需附在记录纸后。

18 经检定上述 7 项指标均达要求者, 判为合格仪器, 发给检定证书。

19 经检定上述指标中有个别项目不合格, 但第 5、第 6 两条达到规定指标者, 亦可视为合格仪器, 发给检定证书, 但需注明不合格项目。

20 经检定上述指标中有 3 项不合格或第 5、第 6 两条达不到规定指标者, 则判定该仪器不合格, 只发给检定结果通知书, 并标明不合格项目的检定结果。

21 检定周期定为一年半。仪器如经修理或发现测试结果可疑时, 应随时复检。

附 录

附录 1

常用溶剂的折光指数、密度和瑞利因子

溶剂名称	折光指数 $n_{D,20}^{20^{\circ}\text{C}}$	密 度 $d_{20}^{20^{\circ}\text{C}}(\text{g}/\text{cm}^3)$	$R_{\theta,633}^{23^{\circ}\text{C}} \times 10^6(\text{cm}^{-1})$
甲 醇	1.327 4	0.792	2.90
水	1.332 4	0.998 2	1.2
丙 酮	1.357 4	0.791 5	4.21
乙酸乙酯	1.368 5	0.900 6	4.4
丁 酮	1.377 3	0.805 4	4.5
四氢呋喃	1.405 0	0.888	4.4
二氯甲烷	1.422 3	1.335(1.5°C)	6.3
环 己 烷	1.425 4	0.778 5	5.13
二甲基甲酰胺	1.430 5 (589nm)	0.954(15.6°C)	5.6
氯 仿	1.444 4	1.489 2	6.77
环 己 酮	1.446 6	0.947 8	4.7
四氯化碳	1.458 2	1.594 0	5.97
二甲基亚砜	1.477 3 (589nm)	1.100	4.1
甲 苯	1.492 1	0.866 9	14.02
邻二甲苯	1.494 0	0.896 9	15.5
苯	1.497 1	0.879 0	12.63
1,2,4-三氯苯 (135°C)	1.502 0		35.7
氯 苯	1.518 7	1.106 4	18.6
二硫化碳	1.620 7		57.5