

中 华 人 民 共 和 国

计量器具检定规程

复膜电极溶解氧测定仪

JJG 291—82

(试 行)

国家计量总局

北 京

4

32

71-4

复膜电极溶解氧测定仪检定规程

JJG 291-82

(试行)

国家计量总局颁布

—*

计量出版社出版

(北京和平里口区7号)

北京计量印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

—*

开本 850×1168 1/32 印张 1/2

字数 11 千字 印数 1—7 000

1983年3月第一版 1983年3月第一次印刷

统一书号 15210·242

定价 0.12 元

科技新书目: 50—237

71·
14

复膜电极溶解氧测定仪检定规程

Verification Regulation of Film

Electrode Dissolved Oxygen Meter

JJG 291—82

本检定规程经国家计量总局于1982年5月7日批准，自1983年6月1日起施行。

归口单位：浙江省标准计量局

起草单位：宁波市计量所

主要起草人：陈肇衍 管怡和

本规程技术条文由起草单位负责解释

目 录

一、检定项目和要求	(1)
二、检定条件	(2)
三、检定方法	(2)
四、检定结果的处理	(6)
附录 1 饱和空气水的制备	(7)
附录 2 空气校正技术	(7)
附录 3 检定记录	(8)
附录 4 检定装置示意图	(9)
附录 5 气、水隔绝装置结构图	(10)
附录 6 循环冷却装置结构图	(11)
附录 7 氧在不同温度的水中饱和含量表	(12)

复膜电极溶解氧测定仪检定规程

本规程适用于新生产、使用中和修理后的实验室用和便携式复膜电极溶解氧测定仪（以下简称为仪器）的检定。

一、检定项目和要求

1 外观及工作正常性检查

1.1 电极引线连接可靠，各紧固件应无松动。

1.2 电极内腔应有支持电解液，复膜应完整无损。

1.3 仪器通电热稳定后，指示器应能正常工作，指针应无抖动、卡死等现象。

1.4 仪器的各调节器应能正常调节，其中灵敏度调节范围应有较大的富余量。

2 残余电流

电极置于 $20 \pm 5^\circ\text{C}$ 的无氧水中，20 分钟内，由于残余电流引起的指示器零点偏移应不超过满量程的 2%。

3 响应时间

电极从温度为 $20 \pm 5^\circ\text{C}$ 、溶氧量低于 2mg/L 水样中取出，迅速放入温度为 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 、溶氧量为 9mg/L 左右的水样中时，指示器示值达到稳定示值的 90% 所需的时间应不超过 2 分钟。

4 测氧示值误差

仪器在规定的检定条件下测量时，对于满量程为 $(0 \sim 15)\text{mg/L}$ 的仪器，其测氧示值与标准值（碘量法 Winkler 法测定值）之差应不超过 $\pm 0.5\text{mg/L}$ 。

5 重复性

仪器在同一工作条件下测量温度恒定、溶解氧量稳定的水样，一小时内重复测量 5 次，其最大示值与最小示值之差应不超过测氧示值误差绝对值的 $1/2$ 。

二、检 定 条 件

6 环境要求

6.1 温度 $5\sim 40^{\circ}\text{C}$ 。

6.2 应无影响仪器正常工作的电磁场干扰。

7 检定设备及其要求

7.1 碘量法(Winkler法): 详见中国医学科学院卫生研究所编著的《水质分析法》测氧需用的化学试剂及玻璃仪器。

7.2 恒温水浴: 恒温波动度不超过 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$, 搅拌器的搅拌速度稳定, 外附循环冷却装置, 并附有水面与空气隔绝的浮动式活塞装置。

推荐型号: 501型超级恒温器。外附循环冷却装置及水、气隔绝装置, 图样见附录5和附录6。

7.3 检定用水: 蒸馏水。

7.4 氯气瓶。

7.5 氧气瓶。

7.6 单笔记录仪(参考型号: XWX系列)。

7.7 秒表。

7.8 监视仪器: 经检定合格, 性能稳定的量程为 $(0\sim 15)\text{mg/L}$ 溶氧测定仪。

7.9 精密温度计: 测量范围 $0\sim 50^{\circ}\text{C}$, 分度值 0.2°C 。

三、检 定 方 法

8 外观及工作正常性检查

8.1 按第1.1, 1.2, 1.3款要求进行。

8.2 调节器正常性检查:

8.2.1 仪器在校正和测量状态下, 各调节器应能正常调节。

8.2.2 对仪器进行空气校正, 其灵敏度调节范围应有较大的富余量。

9 残余电流的检定

9.1 电极充分去氧:

9.1.1 原电池式仪器: 将电极两端短路, 浸入新配制的5% Na_2SO_3 溶液中充分去氧4小时以上。

9.1.2 极谱式仪器: 将电极两端加上该电极要求的极化电压(可与指示仪器相连接取得), 使电极极化, 再浸入新配制的5% Na_2SO_3 溶液中充分去氧4小时以上。

9.2 把充分去氧的电极与指示仪器连接, 用清水冲洗, 然后置于新鲜空气中。

9.3 仪器在正常工作条件下, 按“空气校正技术”(见附录2)校正仪器灵敏度, 仪器应正常工作。

9.4 将电极从空气中放入温度为 $20 \pm 5^\circ\text{C}$ 的新配制的5% Na_2SO_3 溶液(加入微量 CuSO_4 作为催化剂)中, 同时按下秒表。

9.5 20分钟后, 仪器示值应小于满量程的2%。

10 响应时间的检定

10.1 检定用水的制备:

10.1.1 在恒温水浴中制备 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 的饱和空气水, 并恒定搅拌速度。

10.1.2 准备一只盛有蒸馏水的容器(可利用恒温水浴的外附冷却装置的中心部分), 水温调节为 $20 \pm 5^\circ\text{C}$, 用充入氮气法将其溶解氧量调节到低于 2mg/L 。

10.2 仪器在正常工作条件下, 电极放在空气中, 按“空气校正技术”校正仪器的灵敏度, 仪器应正常工作。

10.3 电极放入10.1.2项制备的低氧水中, 待示值稳定后, 将电极取出迅速放入10.1.1项制备的高氧水中, 同时按下秒表(注意勿使电极表面附有气泡)。

10.4 记录第二分钟末及第五分钟末的示值, 第五分钟末的示值作为稳定值, 则第二分钟末的示值应不小于稳定值的90%。

11 测氧示值误差的检定

11.1 检定点及检定顺序: (见下表)

检定时必须按从高氧点到低氧点, 从低温点到高温点的顺序进行

检 定 用 水 的 温 度 (°C)	溶 氧 值 (mg/L)		
10±1	<1> 6±1		
20±1	<2> 9±1	<3> 6±1	<4> 3±1
30±1	<5> 6±1		

(可参照<1>、<2>、<3>、<4>、<5>顺序)。

11.2 正确校正仪器示值:

11.2.1 制备校正用的饱和空气水(方法见附录1),水温随仪器校正技术要求而定。

11.2.2 调整仪器,使之处于正常测氧工作状态。

11.2.3 将监视仪器按“空气校正技术”校正其示值,附接单笔记录仪用来监视检定用水溶解氧变化情况。

11.2.4 将被检仪器的氧电极和监视仪器的氧电极放入盛有饱和空气水的恒温水浴内,稳定搅拌速度,并使电极表面勿附气泡。对于手动温度补偿式的仪器,应将仪器的“温度补偿”盘示值调节到和水温一致。

11.2.5 待仪器示值稳定,即记录曲线为平坦的直线时,可取水样,用碘量法(Winkler法)滴定。取三瓶水样,滴定三次,滴定精密度不低于0.1mg/L,取三次滴定的平均值为被测水样的溶氧值。

11.2.6 从取水样到化学滴定结束这一段时间内,记录曲线表示的水样中溶氧变化不大于0.1mg/L,则可调节仪器的“灵敏度调节器”使仪器示值与滴定值一致,即仪器示值校正完毕,再检定测氧示值误差。

11.3 制备检定用水:

11.3.1 恒温水浴内注满事先准备好的高氧水(充入氧气使水中溶解氧量高于检定点值),然后,利用循环冷却装置降低水温(在循环冷却过程中,切勿让水样与空气接触。循环冷却装置结构图见附录6),或者用启动加热器升高水温的方法调节水温至检定点温度,并稳定搅拌速度。

11.3.2 将仪器的电极和监视仪器的电极放入恒温水浴(附气、水隔绝装置)中,除去电极表面的小气泡,用通入氮气和氧气的方法改变水中溶解氧量。当操作检定低氧点时,应特别注意操作方法,为使水样的溶氧值从高氧点到低氧点,则应快速通入氮气,并且打开水浴的气体逸出孔;当溶氧值出现急剧下降时,则将气体逸出孔关闭,同时降低通入氮气的速度;在溶氧值逐渐接近检定点时,应及时提早停止通入氮气。当检定高氧点时,因溶氧值接近饱和值,只要使氧气和氮气的通入量略加调节即可。

11.4 待监视仪器指示稳定,即记录曲线上所表示的水中溶氧量变化率不大于 $0.02\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}/\text{min}$,则可取水样,每次至少取2瓶。按碘量法(Winkler法)滴定水中溶解氧量,每瓶滴定二次,精密度不低于 0.1mg/L ,取二瓶滴定值的算术平均值作为水样溶氧的标准值。当取第二瓶水样时读出仪器示值。至此一个检定点检定完毕。

11.5 按11.3, 11.4款检定其余4个检定点。按下式计算测氧示值误差

$$\Delta A_i = A_{i1} - A_{i0} \quad (1)$$

式中: A_{i0} 水样溶氧的标准值;

A_{i1} — 仪器示值。

各检定点的仪器示值与标准值之差不超过规定的测氧示值误差。

12 重复性的检定

12.1 在恒温水浴内制备饱和空气水,水温与室温一致,并恒定搅拌速度。

12.2 仪器在正常测氧工作状态下,电极自新配制的 $5\% \text{Na}_2\text{SO}_3$ 溶液中取出,迅速用清水冲洗,然后放入恒温水浴内,第五分钟末读数并记录仪器示值。

12.3 按12.2款在一小时内重复测量五次,分别记录仪器示值,按下式计算重复性偏差 ΔT

$$\Delta T = T_{\text{max}} - T_{\text{min}} \quad (2)$$

式中: T_{max} — 5次测量中最大值;

$T_{\min}$ ——5次测量中最小值。

四、检定结果的处理

13 在检定过程中如发现电极性能不良，可作适当处理，再进行检定。

14 按本规程检定合格的仪器，发给检定合格证书或加盖合格印。修理后再次进行检定的仪器，合格的发给检定证书，不合格的发给检定结果通知书，注明不合格或未检定的项目。

15 检定周期不作统一规定，当条件改变以及对测量结果有怀疑时，都应进行检定。

附录 1

饱和空气水的制备

本规程所用的饱和空气水的制备步骤如下:

1 在恒温水浴内灌入2/3容积的蒸馏水,水温调节到检定时所需的温度,开动搅拌器搅拌水样,搅拌速度以能使水不断鼓气泡,而又不致于大量溅出恒温水浴为宜,搅拌30分钟以上。

2 用一台性能稳定的测氧仪监测水中溶解氧量及变化情况,并外接单笔记录仪,将溶氧变化情况描绘出曲线,同时稳定搅拌速度。

3 观察仪器示值及记录曲线,直到仪器示值不变,记录曲线显示出—条平坦的直线,且长时间(大于30分钟)无明显变化,则可视恒温器中的水为饱和空气水,或称溶解氧量近似于饱和空气水。

附录 2

空气校正技术

1 原理

1.1 在新鲜空气中氧的浓度近似于常数

1.2 当水被空气饱和时,溶解在液体中的气体分压相当于液面上气体分压。

1.3 水中氧的溶解度是温度的函数,只要将温度补偿因素考虑进去,不管电极浸在溶液中还是放置在液面上的空气中,电极都会产生相同的电流。虽然电极在液体和气体中所处状态是不同的,会引起误差,但作为粗略的校正仪器示值仍不失其应用价值。

2 步骤

2.1 仪器工作于正常测氧状态,并测定空气温度,调节好“温度补偿”。

2.2 将电极放在空气中,待仪器示值稳定。

2.3 查阅氧在不同温度、压力下的水中饱和含量表,仪器就以查阅到该温度、压力条件下的氧浓度($\times \times \times$ mg/L)值来校正示值。

附录 3

检 定 记 录

证书编号

仪器名称 _____ 型号 _____ 制造厂 _____ 出厂编号 _____

测氧原理 _____ 量程 _____ 最小分度值 _____

检定室温 _____ 气压 _____ 送检单位 _____

1 外观及工作正常性检查

2 残余电流

3 响应时间

4 仪器测氧示值误差检定

水 样 温 度 (°C)	取 样 次 数	药 定 氧 (标准值) mg/L						平 均	仪器示值	误 差	备 注
		第一瓶		第二瓶							
		1	2	1	2	1	2				

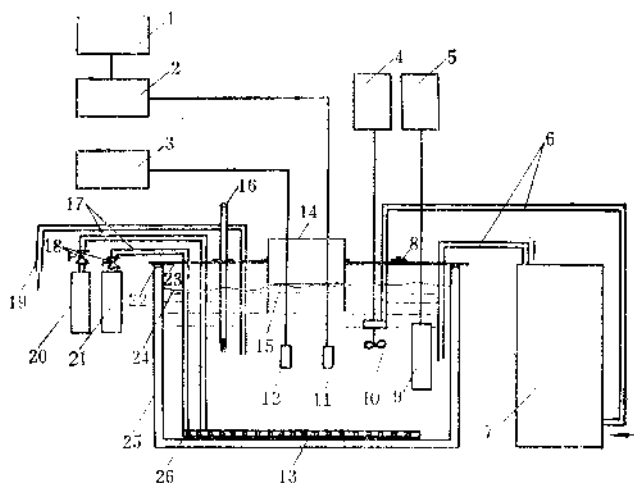
5 重复性检定

室 温 (°C)	水 温 (°C)	测 量 次 数	仪 器 示 值 mg/L	示 值 最 大 变 化 mg/L	备 注
		1			
		2			
		3			
		4			
		5			

检定员 _____ 检定日期 _____

附录 4

检定装置示意图



- | | |
|-----------|-----------|
| 1—单笔记录仪, | 2—监视测氧仪, |
| 3—被检测氧仪, | 4—电动机, |
| 5—水温控制器, | 6—橡皮水管, |
| 7—循环冷却器, | 8—逸气孔盖, |
| 9—加热器, | 10—搅拌叶轮, |
| 11—监视氧电极, | 12—被检氧电极, |
| 13—导气管, | 14—气水隔绝圈, |
| 15—塑料浮盖, | 16—玻璃温度计, |
| 17—橡皮导气管, | 18—气阀, |
| 19—取样水管, | 20—氮气瓶, |
| 21—氧气瓶, | 22—橡皮密封圈, |
| 23—恒温上盖, | 24—检定用水, |
| 25—恒温器外壳, | 26—恒温器内壁 |

附录 5

图

气、水隔绝装置结构图

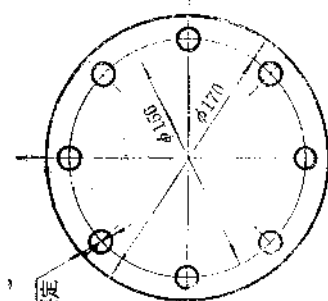


图 1 塑料浮盖 (材料: 轻质塑料薄板, 能浮于水)

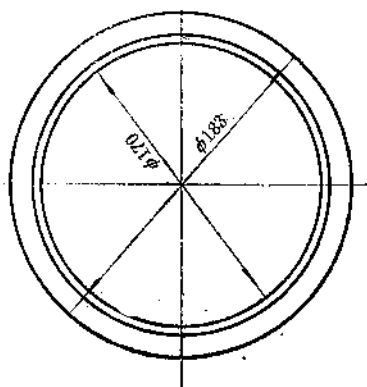
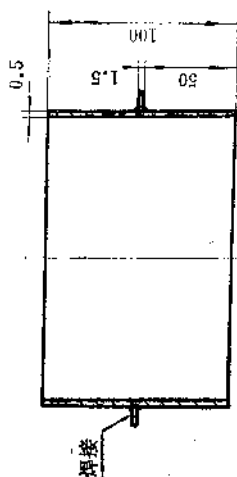
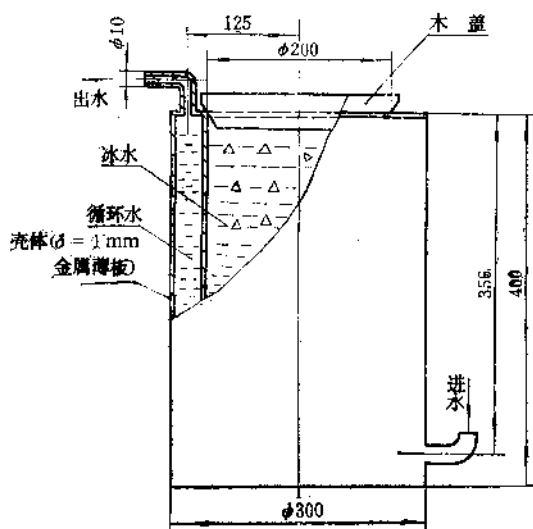


图 2 气水隔绝圈 (材料: 金属薄板)

附录 6

循环冷却装置结构图



附录 7

氧在不同温度的水中饱和含量表

温 度 (°C)	溶 解 氧 (mg/L)	温 度 (°C)	溶 解 氧 (mg/L)	温 度 (°C)	溶 解 氧 (mg/L)
0	14.62	14	10.37	28	7.92
1	14.53	15	10.16	29	7.77
2	13.84	16	9.95	30	7.63
3	13.46	17	9.74	31	7.50
4	13.13	18	9.54	32	7.40
5	12.80	19	9.35	33	7.30
6	12.42	20	9.17	34	7.20
7	12.17	21	8.99	35	7.10
8	11.87	22	8.83	36	7.00
9	11.59	23	8.68	37	6.90
10	11.33	24	8.53	38	6.80
11	11.08	25	8.38	39	6.70
12	10.83	26	8.22	40	6.60
13	10.60	27	8.07		

在不同大气压下，可按下式计算溶解氧含量

$$s' = s \cdot \frac{p}{760}$$

式中： s' —— 大气压力在 $p(\text{mm})$ 时的溶解度；
 s —— 在 760mmHg 大气压力下的溶解度；
 p —— 汞柱压力 (mm) 。