



天津市地方计量技术规范

JJF (津) 67—2022

溶出伏安法元素检测仪校准规范

Calibration Regulation for Element Detectors by Stripping

Voltammetry

2022 - 01 - 25 发布

2022 - 04 - 25 实施

天津市市场监督管理委员会 发布

溶出伏安法元素检测仪 校准规范

Calibration Regulation for Element
Detectors by Stripping Voltammetry

JJF (津) 67-2022

归口单位：天津市市场监督管理委员会

主要起草单位：天津市计量监督检测科学研究院

参加起草单位：南开大学

天津市兰力科化学电子高技术有限公司

本规范委托天津市计量监督检测科学研究院负责解释

本规范主要起草人：

常子栋 (天津市计量监督检测科学研究院)

李红亮 (天津市计量监督检测科学研究院)

郭知明 (天津市计量监督检测科学研究院)

参加起草人：

白玉洁 (天津市计量监督检测科学研究院)

姚 尧 (天津市计量监督检测科学研究院)

李一峻 (南开大学)

范清杰 (天津市兰力科化学电子技术有限公司)

目 录

引言	(II)
1 范围.....	(1)
2 引用文件.....	(1)
3 术语.....	(1)
3.1 辅助电极.....	(1)
3.2 参比电极.....	(1)
3.3 工作电极.....	(1)
3.4 电极电位.....	(1)
4 概述.....	(2)
5 计量性能.....	(2)
6 校准条件.....	(3)
6.1 环境条件.....	(3)
6.2 校准用计量器具及配套设备.....	(3)
7 校准项目与校准方法.....	(3)
7.1 外观及功能性检查.....	(3)
7.2 线性示值误差.....	(3)
7.3 检出限.....	(4)
7.4 测量重复性.....	(4)
8 校准结果表达与处理.....	(5)
8.1 校准记录.....	(5)
8.2 校准结果的处理.....	(5)
9 复校时间间隔.....	(5)
附录 A 标准溶液配制方法.....	(6)
附录 B 校准记录推荐格式.....	(7)
附录 C 校准结果内页推荐格式.....	(9)
附录 D 铅线性示值误差测量不确定度评定示例.....	(10)

引 言

本规范依据国家计量技术规范 JJF 1001-2011《通用计量术语及定义》、JJF 1071-2010《国家计量校准规范编写规则》编写制定。

本规范为首次发布。

溶出伏安法元素检测仪校准规范

1 范围

本规范适用于基于电化学原理的溶出伏安法元素检测仪的校准。

2 引用文件

本规范引用下列文件：

JJF 1001-2011 通用计量术语及定义

JJF 1565-2016 重金属水质在线分析仪校准规范

凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本规范；凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本规范。

3 术语

3.1 辅助电极 Auxiliary Electrode

辅助电极，也叫对电极，是指在电化学反应中只用来通过电流以实现研究电极的极化的电极。

3.2 参比电极 Reference Electrode

参比电极是指在测量各种电极电势时作为参照比较的电极。

3.3 工作电极 Working Electrode

工作电极是指在测试过程中可引起试液中待测组分浓度明显变化的电极。

3.4 电极电位 Electrode Potential

金属在电解质溶液中，金属表面附近的溶液所带的电荷与金属本身所带的电荷恰好相反，形成一个双电层。双电层之间存在电位差，这种由于双电层的作用在金属和它的盐溶液之间产生的电位差，就叫做电极的电极电位。

4 概述

溶出伏安法元素检测仪（以下简称仪器）是采用溶出伏安法，检测液相体系中元素离子浓度的专用仪器。仪器主要原理是将样品置于适当电位下进行恒电位电解，使被测元素离子在电极上发生还原、富集，再施加反向扫描电压，使电极上富集的元素被氧化、溶出。氧化步骤中，形成的峰位置与元素种类有关；峰电流大小与样品中元素浓度成正比，因此可对样品中元素进行定量定性测定。

仪器主要由电解池、电极、搅拌器及数据采集、处理、显示等部分组成，结构示意图见图 1。

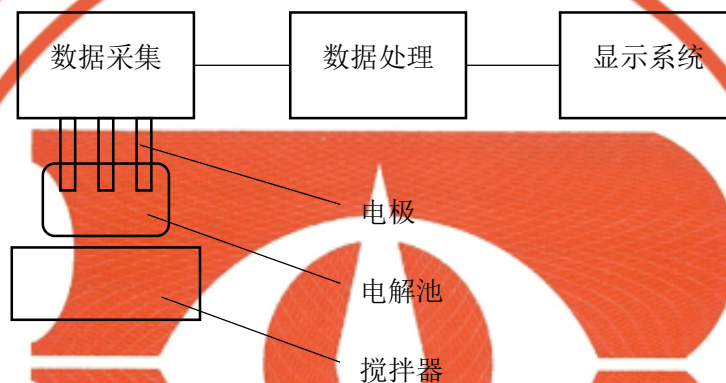


图 1 溶出伏安法元素检测仪结构示意图

5 计量特性

仪器计量特性见表 1。

表 1 溶出伏安法元素检测仪计量特性

项目	元素				
	Pb(II)	Cd(II)	Cr(VI)	Hg(II)	As(III)
线性示值误差	±10%	±10%	±10%	±10%	±10%
检出限/(mg/L)	≤0.002	≤0.0003	≤0.01	≤0.00005	≤0.003
重复性	≤3%	≤3%	≤3%	≤3%	≤3%

注：以上指标不用于仪器的符合性判定，仅供参考。

6 校准条件

6.1 环境条件

6.1.1 环境温度：(15~35)℃。

6.1.2 相对湿度：≤85%RH。

6.1.3 仪器应平稳地放在工作台上，室内应避免易燃、易爆和强腐蚀性气体及强烈的震动、电磁干扰和空气对流等。

6.2 校准用计量器具及配套设备

6.2.1 水中铅标准物质、水中铬标准物质、水中六价铬标准物质、水中汞标准物质、水中砷标准物质：相对扩展不确定度不大于 2% ($k=2$)，标准溶液的配制方法见附录 A。

6.2.2 移液管、容量瓶：A 级。

7 校准项目与校准方法

7.1 外观及功能性检查

7.1.1 仪器应有下列标识：仪器名称、型号、制造厂名和仪器编号。

7.1.2 仪器面板的功能键应操作正常，标识清晰、完整。数字显示应清晰、完整。

表 2 校准测量标准溶液浓度

mg/L

校准项目	元素				
	Pb(II)	Cd(II)	Cr(VI)	Hg(II)	As(III)
线性示值误差	0.00	0.00	0.00	0.000	0.00
	0.02	0.01	0.01	0.002	0.02
	0.20	0.10	0.05	0.005	0.10
	0.50	0.20	0.10	0.015	0.20
重复性	0.20	0.10	0.05	0.005	0.10

7.2 线性示值误差

选择仪器的最佳工作条件，按照表 2 所示浓度的标准溶液，分别测量各元素标准溶液的峰电流，取 3 次测定的平均值后，按线性回归法求出工作曲线的截距(a)、斜率(b)。然后按照公式 (1) ~ (3) 计算校准曲线除空白溶液外各测量点的线性示值误差，取最大值为校准结果 (Δc_r)。

线性方程：

$$I = a + bc \quad (1)$$

$$c_i = \frac{I_i - a}{b} \quad (2)$$

线性示值误差:

$$\Delta c_r = \left(\frac{c_i}{c_{Si}} - 1 \right) \times 100\% \quad (3)$$

式中:

I ——仪器响应值, μA ;

c_{Si} ——第 i 点的溶液中被测金属质量浓度, mg/L ;

c_i ——第 i 点按照线性方程计算出的测得质量浓度, mg/L 。

7.3 检出限

选择仪器的最佳工作条件, 分别对空白溶液读取各元素的峰电流值, 重复测量 11 次, 按公式 (4) 计算标准偏差 s_A , 并按公式 (5) 求出各元素检出限。

$$s_A = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (I_{0i} - \bar{I}_0)^2}{n-1}} \quad (4)$$

$$DL = \frac{3s_A}{b} \quad (5)$$

式中:

s_A ——11 次浓度测量值的标准偏差, μA ;

I_{0i} ——峰电流的测量值, μA ;

\bar{I}_0 ——11 次峰电流测量值的平均值, μA 。

7.4 测量重复性

选择仪器的最佳工作条件, 按照表 2 所示浓度的标准溶液, 分别测量各元素标准溶液的峰电流。重复测定 6 次, 按式(6)计算测量重复性。

$$RSD = \frac{1}{\bar{I}_0} \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (I_{0i} - \bar{I}_0)^2}{n-1}} \times 100\% \quad (9)$$

式中:

RSD ——6 次浓度测量值的相对标准偏差标准偏差, %;

I_{0i} ——标准溶液峰电流的测量值, μA ;

\bar{I}_0 ——6 次峰电流测量值的平均值, μA 。

8 校准结果表达与处理

8.1 校准记录

校准记录格式参见附录 B。

8.2 校准结果的处理

校准证书内页格式参见附录 C，校准证书应至少包括以下内容：

- a) 标题：“校准证书”；
- b) 实验室名称和地址；
- c) 进行校准的地点（如果与实验室的地址不同）；
- d) 证书的唯一性标识（如编号），每页及总页数的标识；
- e) 客户的名称和地址；
- f) 被校对象的描述和明确标识；
- g) 进行校准的日期或校准证书的生效日期；
- h) 校准所依据的技术规范的标识，包括名称及代号；
- i) 本次校准所用测量标准的溯源性及有效性说明；
- j) 校准环境的描述；
- k) 校准结果及其测量不确定度的说明；
- l) 对校准规范的偏离的说明；
- m) 校准证书及校准报告的签发人的签名、职务或等效标识；
- n) 校准结果仅对被校对象有效的声明；
- o) 未经实验室书面批准，不得部分复制证书的声明。

9 复校时间间隔

建议复校时间间隔不超过 12 个月。

由于复校时间间隔的长短是由仪器的使用情况、使用者、仪器本身质量等诸因素所决定的，因此，送校单位可根据使用情况自主决定复校时间间隔。

附录 A

标准溶液配制方法

A.1 试验用空白水

满足分析实验室二级用水要求的纯水。

A.2 水中元素有证标准物质

相对扩展不确定度不大于 2% ($k=2$)。

A.3 稀释方法

采用有证标准物质证书或仪器厂商推荐的方法进行稀释。配制底液所用电解质纯度为分析纯。

A.4 标准溶液的配制

根据校准所需元素标准溶液的浓度、用量及所用有证标准物质的浓度，配制校准用标准溶液。

标准溶液应现配现用。

附录 B

校准记录推荐格式

委托单位: _____ 证书编号: _____

仪器名称: _____ 仪器型号: _____

生产厂家: _____ 出厂编号: _____

校准设备: _____

校准环境: 环境温度: _____ 相对湿度: _____

校准地点: _____ 校准依据: _____

1. 外观:

2. 线性示值误差

元素	标称浓度 (mg/L)	测量值/(μ A)			平均值 (μ A)	线性示值误差 /%
		1	2	3		
Pb(II)	0.00					
	0.02					
	0.20					
	0.50					
Cd(II)	0.00					
	0.01					
	0.10					
	0.20					
Cr(VI)	0.00					
	0.01					
	0.05					
	0.10					
Hg(II)	0.000					
	0.002					
	0.005					
	0.015					

元素	标称浓度 (mg/L)	测量值/(μ A)			平均值 (μ A)	线性示值误差 /%
		1	2	3		
As(III)	0.00					
	0.02					
	0.10					
	0.20					

3. 检出限

元素	测量值/(μ A)											标准偏差 (μ A)	检出限 (mg/L)	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11			
Pb(II)														
Cd(II)														
Cr(VI)														
Hg(II)														
As(III)														

4. 测量重复性

元素	标称浓度 (mg/L)	测量值/(μ A)						RSD/%
		1	2	3	4	5	6	
Pb(II)	0.20							
Cd(II)	0.10							
Cr(VI)	0.05							
Hg(II)	0.005							
As(III)	0.10							

附录 C

校准结果内页推荐格式

1.外观:

2.计量性能:

	Pb(II)	Cd(II)	Cr(VI)	Hg(II)	As(III)
线性示值误差/%					
检出限/(mg/L)					
重复性/%					

校准结果的不确定度:

以下空白



附录 D

铅线性示值误差测量不确定度评定示例

D.1 测量方法

选择仪器的最佳工作条件，测定 0.00 mg/L，0.02 mg/L，0.20 mg/L 和 0.50 mg/L Pb(II)标准溶液的浓度，取 3 次测定的平均值后，按线性回归法求出工作曲线的截距(a)、斜率(b)。然后按照公式计算标准曲线测量点的线性示值误差。

D.2 测量模型

线性方程：

$$I = a + bc \quad (D1)$$

$$c_i = \frac{I_i - a}{b} \quad (D2)$$

线性示值误差：

$$\Delta c_r = \left(\frac{c_i}{c_{Si}} - 1 \right) \times 100\% \quad (D3)$$

式中：

I ——仪器响应值；

c_{Si} ——第 i 点的溶液中被测金属质量浓度，mg/L；

c_i ——第 i 点按照线性方程计算出的测得质量浓度，mg/L。

D.3 不确定度来源分析

线性示值误差的不确定度来源主要有以下几个：

a) 最小二乘法引入的标准不确定度 $u_{rel}(b)$ ；

b) 标准物质引入的标准不确定度 $u_{rel}(CS)$ ；

c) 配制标准物质溶液时使用的玻璃量器引入的标准不确定度，包括移液管引入的标准不确定度 $u_{rel}(V_1)$ 以及容量瓶引入的标准不确定度 $u_{rel}(V_2)$ 。

D.4 标准不确定度评定

D.4.1 最小二乘法引入的标准不确定度 $u_{rel}(b)$

按照校准规范进行测量，对不同浓度铅标准溶液测量结果如表 D1 所示。

表 D1 铅校准曲线测量结果

元素	标称浓度 (mg/L)	测量值/(μA)			平均值 (μA)
		1	2	3	
Pb(II)	0.00	0.53	0.53	0.11	0.39
	0.02	20.80	20.59	21.54	20.98
	0.20	213.20	218.51	216.91	216.21
	0.50	546.64	537.51	539.95	541.37

由最小二乘法，列出误差方程：

$$A_i = aI_i + b + v_i$$

残差平方和为：

$$\sum v_i^2 = \sum (A_i - aI_i - b)^2$$

由 $\frac{\partial \sum v_i^2}{\partial a} = 0$ 及 $\frac{\partial \sum v_i^2}{\partial b} = 0$ 解得：

$$a = 1082$$

$$b = -0.1904$$

代回误差方程，求出残差 v_i ，实验标准差 s 为：

$$s = \sqrt{\frac{\sum v_i^2}{n-2}} = 0.5562$$

$$s(a) = \sqrt{\frac{1}{ns_{cc}} s^2 \sum n_i^2} = 0.3737$$

$$s(b) = \sqrt{\frac{1}{s_{cc}} s^2} = 1.3871$$

式中 $s_{cc} = \sum (c_i - \bar{c})^2$ 。因此：

$$u(b) = \frac{s}{a} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{N} + \frac{(I - \bar{I})^2}{\sum (I_i - \bar{I})^2}} = 0.2767 \mu\text{A}$$

式中： n ——校准曲线的点数；

N ——样品重复测定次数；

I ——样品测定结果均值， μA 。

对各测量点，不确定度可按下式评定：

$$u_{\text{rel B}}(b)=u(b)/I$$

各测量点由最小二乘法引入的不确定度分量见表 D2。

表 D2 各测量点由最小二乘法引入的不确定度分量汇总表

浓度/(mg/L)	相对不确定度
0.02	1.4%
0.20	0.2%
0.50	0.1%

D.4.2 标准物质引入的标准不确定度 $u_{\text{rel}}(c_S)$

有证标准物质的扩展不确定度为 $U_{\text{rel}}=0.8\%$ ， $k=2$ ，故 $u_{\text{rel}}(c_S)=0.4\%$ 。

D.4.3 玻璃量器引入的标准不确定度 $u_{\text{rel}}(V)$

在标准溶液配制中，先使用 10 mL 移液管吸取 100 mg/L Pb(II)标准物质，移入 100 mL A 级容量瓶中定容，得到 10 mg/L 浓度的储备液。之后按表 D3 移取相应量的储备液，稀释至 100 mL，得到所需标准溶液。使用的玻璃量器规格为 1 mL、2 mL、5 mL 移液管及 100 mL 容量瓶，所用玻璃量器均为 A 级。

表 D3 铅标准溶液配制方案

浓度/(mg/L)	储备液的量/mL
0.02	0.2
0.20	2.0
0.50	5.0

D.4.3.1 移液管引入的标准不确定度 $u_{\text{rel}}(V_1)$

移液管的引入的不确定度计算公式为： $u_{\text{rel}}=\frac{\text{MPE}}{\sqrt{6}\times V}$ 。根据使用的移液管和移取的储备液的量，移液管引入的不确定度分量见表 D4。

表 D4 移液管引入的不确定度分量汇总表

浓度/(mg/L)	储备液的量/mL	移液管规格	相对不确定度
0.02	0.2	1 mL	1.7%
0.20	2.0	2 mL	0.3%
0.50	5.0	5 mL	0.3%

D.4.3.2 容量瓶引入的标准不确定度 $u_{\text{rel}}(V_2)$

容量瓶的最大允许误差 MPE: ± 0.10 mL, 对于 100 mL 的容量瓶的相对不确定度为 $u = \frac{\text{MPE}}{\sqrt{6}} = 0.041$ mL。

则: $u_{\text{rel}}(V_2) = 0.041/100 = 4.1 \times 10^{-4}$ 。

由于配制了 3 种标准溶液, 因此使用了 3 支同规格容量瓶。此 3 支容量瓶引入的不确定度相同。

D.4.3.3 璃量器引入的标准不确定度的合成

由于各个不确定度分量相互独立, 因此可按下式合成:

$$u_{\text{rel}}(V) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(V_{11}) + u_{\text{rel}}^2(V_{12}) + u_{\text{rel}}^2(V_{13}) + u_{\text{rel}}^2(V_{21}) + u_{\text{rel}}^2(V_{22}) + u_{\text{rel}}^2(V_{23})} = 1.7\%$$

D.5 合成标准不确定度

由于以上各不确定度分量相互独立, 因此可按下式合成:

$$u_{\text{rel}} = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(b) + u_{\text{rel}}^2(c_S) + u_{\text{rel}}^2(V)}$$

D.6 扩展不确定度

铅线性示值误差不确定度为:

$$U_{\text{rel}} = u_{\text{rel}} \times k$$

各测量点扩展不确定度汇总表见表 D5。

表 D5 各测量点扩展不确定度汇总表

浓度/(mg/L)	相对扩展不确定度 ($k=2$)
0.02	4.6%
0.20	3.6%
0.50	3.6%

