



中华人民共和国国家计量检定规程

JJG 548—2004

测 汞 仪

Mercury Analyzers

2004 - 03 - 02 发布

2004 - 09 - 02 实施

国家质量监督检验检疫总局 发布

测汞仪检定规程

Verification Regulation of
Mercury Analyzers

JJG 548—2004
代替 JJG 548—1988
JJG 679—1990

本规程经国家质量监督检验检疫总局于 2004 年 03 月 02 日批准，并自 2004 年 09 月 02 日起施行。

归口单位： 全国环境化学计量技术委员会
主要起草单位： 上海市计量测试技术研究院
国家标准物质研究中心

本规程委托全国环境化学计量技术委员会负责解释

本规程主要起草人：

邱燕惠 （上海市计量测试技术研究院）

马联弟 （国家标准物质研究中心）

参加起草人：

卢晓华 （国家标准物质研究中心）

目 录

1 范围	(1)
2 引用文献	(1)
3 概述	(1)
4 计量性能要求	(2)
5 通用技术要求	(2)
5.1 外观	(2)
5.2 绝缘电阻	(2)
6 计量器具控制	(2)
6.1 检定条件	(2)
6.2 检定项目	(2)
6.3 检定方法	(3)
6.4 检定结果的处理	(5)
6.5 检定周期	(5)
附录 A 标准物质及相关试剂	(6)
附录 B 线性回归法中斜率与截距的计算	(7)
附录 C 测汞仪检定记录格式(参考)	(8)
附录 D 检定证书(内页)格式	(9)
附录 E 检定结果通知书(内页)格式	(10)

测汞仪检定规程

1 范围

本规程适用于冷原子吸收及冷原子荧光测汞仪的首次检定、后续检定和使用中检验。

2 引用文献

本规程引用下列文献：

JJF 1001—1998 《通用计量术语及定义》

JJF 1033—2001 《计量标准考核规范》

3 概述

测汞仪（以下简称仪器）属原子光谱类测定汞浓度的专用仪器。根据其原理主要分为两大类即冷原子吸收测汞仪（以下简称吸收类）和冷原子荧光测汞仪（以下简称荧光类）。适用于水、大气、土壤、矿物、食品、化妆品和生物等样品中痕量汞元素的测定。

吸收类仪器主要由光源、吸收池、光电检测器、显示器等组成。其主要结构示意图见图 1。

吸收类仪器的原理是由低压汞灯发出波长为 253.7nm 的特征谱线，照射在吸收池内的汞蒸气上，被汞原子吸收后强度减弱，经光电检测器检测，由显示器显示吸收信号的响应值。由于汞蒸气对 253.7nm 谱线的吸收，在一定范围内符合朗伯 - 比尔（Lambert-Beer）定律，所以该仪器可用于汞的定量分析。

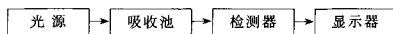


图 1 冷原子吸收测汞仪主要结构示意图

荧光类仪器主要由光源、聚光系统、荧光池、光电检测器、显示器等组成。其主要结构示意图见图 2。

荧光类仪器的原理是由低压汞灯发出的波长为 253.7nm 的激发光，通过透镜聚焦，照射在荧光池内的汞蒸气上，基态汞原子被激发到高能态，当返回基态时辐射出荧光。此荧光经透镜聚焦于光电倍增管，经光电检测器检测，由显示器显示荧光强度的响应值。在一定范围内荧光强度与汞浓度呈线性关系，所以该仪器可用于汞的定量分析。



图 2 冷原子荧光测汞仪主要结构示意图

4 计量性能要求

测汞仪的计量性能要求见表 1。

表 1 测汞仪的计量性能要求

检定项目	计量性能	
	吸收类	荧光类
线性误差/%	± 10	± 15
检测限/(ng/mL)	≤ 1.0	≤ 0.1
重复性/%	≤ 3.0	≤ 4.0

5 通用技术要求

5.1 外观

5.1.1 仪器的铭牌标志上应有产品名称、型号、出厂编号、制造日期、制造厂名、国产的应有制造计量器具许可证标志及编号，并附有说明书。

5.1.2 仪器面板显示清晰完整。接插件开关旋按钮接触良好，机械连接部分紧密牢固，无影响仪器正常工作的损伤。

5.2 绝缘电阻

不小于 20M Ω 。

6 计量器具控制

仪器的控制包括首次检定，后续检定和使用中检验。

6.1 检定条件

6.1.1 检定用标准器及配套设备

6.1.1.1 汞标准物质及相关试剂（见附录 A）

6.1.1.2 单标线移液管、容量瓶、分度吸管均为 A 级

6.1.1.3 天平：最大称量 200g，最小分度值 0.1mg

6.1.1.4 绝缘电阻表 500V、10 级

6.1.2 检定环境条件

6.1.2.1 实验室应清洁，无汞污染并装有低位排风装置及具备处理检定中产生废汞的设施。

6.1.2.2 供电电源电压 (220 ± 22) V，50Hz

6.1.2.3 环境温度 $(10 \sim 30)$ $^{\circ}\text{C}$

6.1.2.4 相对湿度不大于 80%

6.2 检定项目

检定项目见表 2。

表 2 测汞仪的检定项目

序号	检定项目	首次检定	后续检定	使用中检验
1	外观	+	+	+
2	绝缘电阻	+	-	-
3	线性误差	+	+	+
4	检测限	+	+	-
5	重复性	+	+	-

注 1: 表格中“+”表示必需检定项目,“-”表示不需检定项目。
注 2: 仪器经维修后,对计量性能有重大影响时,需按首次检定进行。

6.3 检定方法

对于仪器的操作方法可根据仪器说明书进行。

6.3.1 外观检定

用目测和手感按 5.1 条逐一检查仪器外观。

6.3.2 绝缘电阻检定

仪器不接电源,电源开关处于接通位置。用绝缘电阻表测量仪器电源输入端的相线、中线与外壳之间的绝缘电阻。

6.3.3 线性误差检定

6.3.3.1 吸收类

按照仪器使用说明书操作要求,将仪器预热并调到正常工作状态,在还原瓶中分别加入浓度系列为 0.0, 5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 30.0ng/mL 的汞标准溶液,再加 0.8mol/L 硝酸至溶液总体积为 5mL~10mL,然后逐一加入 0.1mg/L 氯化亚锡 1mL~2mL。各浓度重复测定 3 次,取各响应值的平均值,按线性回归法求得标准工作曲线的截距、斜率(计算方法详见附录 B),并列标准工作曲线的直线方程(1)。

按公式(3)计算仪器的误差,取误差最大者为仪器的线性误差。

$$\text{直线方程: } \bar{A}_i = a + bx_i \quad (1)$$

$$\text{则: } x_i = \frac{\bar{A}_i - a}{b} \quad (2)$$

$$\text{误差: } \Delta x_i = \frac{x_i - x_{si}}{x_{si}} \times 100\% \quad (3)$$

式中: \bar{A}_i ——第 i 点响应值的平均值;

b ——斜率;

a ——截距;

x_i ——第 i 点按直线方程计算测得值;

x_{si} ——第 i 点标准浓度值;

Δx_i ——第 i 点测得值 x_i 的误差。

6.3.3.2 荧光类

按照仪器使用说明书操作要求,将仪器预热并调到正常工作状态,在还原瓶中加入浓度系列为 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0ng/mL 的汞标准溶液,再加 0.8mol/L 硝酸至溶液总体积为 2mL~5mL,然后逐一加入 0.1mg/L 氯化亚锡 0.5mL~1mL。各浓度重复测定 3 次,取各响应值的平均值,按线性回归法求得标准工作曲线的截距、斜率,并列出标准工作曲线的直线方程(1)。按公式(3)计算仪器的误差,取误差最大者为仪器的线性误差。

6.3.4 检测限的检定

在与 6.3.3.1 和 6.3.3.2 完全相同的仪器设定条件下,在还原瓶中加入 0.8mol/L 硝酸溶液和 0.1mg/L 氯化亚锡溶液,硝酸溶液和氯化亚锡溶液的加入量须根据仪器的类型分别与 6.3.3.1 和 6.3.3.2 测量中相同,且还原瓶中的溶液总体积也保持完全一致。各进行 11 次的重复测定,并求出其标准偏差,按公式(4)、(5)、(6)计算仪器的检测限 C_Q :

$$\text{平均值:} \quad \bar{A} = \frac{1}{n} \sum A_i \quad (4)$$

$$\text{标准偏差:} \quad s_A = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (A_i - \bar{A})^2}{n-1}} \quad (5)$$

$$\text{检测限:} \quad C_Q = \frac{3s_A}{b} \quad (6)$$

式中: i ——1, 2, 3, ..., n ;

A_i ——第 i 次测定响应值;

n ——测定次数;

b ——工作曲线的斜率。

6.3.5 重复性的检定

在进行 6.3.3 测定时,将吸收类和荧光类仪器,分别取各系列浓度中 15.0ng/mL、1.5ng/mL 的汞标准溶液,在与 6.3.3.1 和 6.3.3.2 相同操作方法按公式(7)、(8)、(9)计算仪器的相对标准偏差 s_r ,

$$\text{平均值:} \quad \bar{A} = \frac{1}{n} \sum A_i \quad (7)$$

$$\text{标准偏差:} \quad s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (A_i - \bar{A})^2}{n-1}} \quad (8)$$

$$\text{相对标准偏差:} \quad s_r = \frac{s}{\bar{A}} \times 100\% \quad (9)$$

式中: i ——1, 2, 3, ..., n ;

A_i ——第 i 次测定响应值;

n ——测定次数。

6.4 检定结果的处理

按本规程规定和要求检定合格的测汞仪，发给检定证书；检定不合格的测汞仪，发给检定结果通知书，并注明不合格项目。

6.5 检定周期

测汞仪的检定周期一般不超过1年。

附录 A

标准物质及相关试剂

1 汞标准物质:

使用经国家计量行政部门批准的具有相应标准物质许可证的标准物质,其不确定度不大于5% ($k=2.0$)。

2 汞标准溶液配制举例:

吸收类仪器,用硝酸重铬酸钾溶液作为稀释剂,配制成浓度系列为0.0, 5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 30.0ng/mL的六个汞标准溶液进行测定。也可以用硝酸重铬酸钾溶液作为稀释剂,配制成一个浓度为10ng/mL的汞标准溶液,分别取10ng/mL的汞标准溶液0.0mL, 0.50mL, 1.00mL, 1.50mL, 2.00mL, 3.00mL进行测定。

荧光类仪器,用硝酸重铬酸钾溶液作为稀释剂,配制成浓度系列为0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0ng/mL的六个汞标准溶液进行测定。也可以用硝酸重铬酸钾溶液作为稀释剂,配制成一个浓度为10ng/mL的汞标准溶液,分别取10ng/mL的汞标准溶液0.0 μ L, 50 μ L, 100 μ L, 150 μ L, 200 μ L, 300 μ L进行测定。

3 标准物质使用注意事项:

- (1) 使用前注意有效期;
- (2) 使用时振摇均匀,保持瓶口清洁,在无汞实验室内才能开启;
- (3) 汞标准物质应放在阴凉干燥处或冰箱保存;
- (4) 使用的容器在临用前均需0.8mol/L硝酸浸泡8小时以上;
- (5) 汞标准溶液,根据工作需要,使用时将汞标准物质用硝酸重铬酸钾溶液逐级稀释,随用随配。

4 硝酸重铬酸钾溶液配制:

称取0.05g重铬酸钾,溶于去离子水,加入5mL硝酸,用去离子水稀释至100mL。

5 氯化亚锡溶液0.1mg/L:

称取10.0g氯化亚锡于小烧杯内,加入20mL(或10ml)浓盐酸,微微加热至透明,冷却后再用去离子水稀释至100mL。

6 硝酸溶液0.8mol/L:

量取50mL硝酸,用去离子水稀释至1000mL。

7 高纯氮气或高纯氩气:99.99%

附录 B

线性回归法中斜率与截距的计算

(1) 直线方程: $A = a + bx$

(2) 斜率 b : $b = \frac{s_{xA}}{s_{xx}}$

(3) 截距 a : $a = A - bx$

(4) 相关系数: $r = \frac{s_{xA}}{\sqrt{s_{xx}s_{AA}}}$

式中: A ——响应值;

b ——斜率;

a ——截距;

x ——汞标准浓度;

r ——相关系数。

$$s_{xx} = \sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}$$

$$s_{AA} = \sum A^2 - \frac{(\sum A)^2}{n}$$

$$s_{xA} = \sum xA - \frac{\sum x \sum A}{n}$$

附录 C

测汞仪检定记录格式（参考）

测汞仪检定记录

委托方名称		原始记录编号				
委托方地址		仪器类别				
型号规格		生产厂家				
仪器编号		测量范围				
技术依据 (名称、代号)		主要测量设备				
实验室温度	℃	相对湿度	%RH			
1. 外观		2. 绝缘电阻	MΩ			
3. 线性误差	汞标准溶液 /(ng/mL)	响应值 (A)	响应值的 平均值 (A)	测得值 /(ng/mL)	误差 /%	线性误差 /%
	截距 a: (A)	斜率 b: (A/ng·mL ⁻¹)				
4. 检测限	空白溶液平行测量 11 次的响应值 (A)					
5. 重复性	标准偏差 (s _A):	检测限: $C_D = \frac{3s_A}{b}$ (ng/mL)				
	平行测定 7 次的响应值 (A)					
	平均值 (A):	标准偏差 (s):	重复性 (s _r)%:			
结论		检定日期				
检定员		核验员				

附录 D

检定证书（内页）格式

检定技术依据：

检定环境条件：

温度：

湿度：

检 定 结 果

检定项目	检定结果
仪器外观	
绝缘电阻	
线性误差	
重复性	
检测限	

附录 E

检定结果通知书（内页）格式

检定技术依据：

检定环境条件：

温度：

湿度：

检 定 结 果

检定项目	检定结果	结论
仪器外观		
绝缘电阻		
检测限		
重复性		
线性误差		