

中华人民共和国国家计量检定规程

JJG 877—2011

蒸 气 压 渗 透 仪

Vapor Pressure Osmometers

2011-11-14 发布

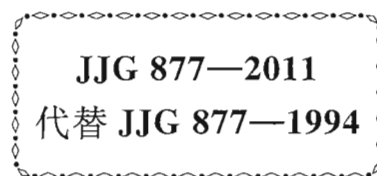
2012-05-14 实施



国家质量监督检验检疫总局 发布

蒸气压渗透仪检定规程

Verification Regulation of
Vapor Pressure Osmometers



本规程经国家质量监督检验检疫总局于 2011 年 11 月 14 日批准，并自 2012 年 5 月 14 日起施行。

归 口 单 位：全国物理化学计量技术委员会

主要起草单位：中国计量科学研究院

参加起草单位：莱比信（中国）科技发展有限公司

本规程委托全国物理化学计量技术委员会负责解释

本规程主要起草人：

祁 欣（中国计量科学研究院）

修宏宇（中国计量科学研究院）

参加起草人：

刘广员（莱比信（中国）科技发展有限公司）

目 录

1 范围·····	(1)
2 概述·····	(1)
3 计量性能要求·····	(1)
4 通用技术要求·····	(2)
4.1 外观检查·····	(2)
4.2 开机检查·····	(2)
5 计量器具控制·····	(2)
5.1 检定条件·····	(2)
5.2 检定设备及有证标准物质·····	(2)
5.3 检定项目和检定方法·····	(2)
5.4 检定结果的处理·····	(4)
5.5 检定周期·····	(4)
附录 A 仪器参数 (K) 的标定方法 ·····	(5)
附录 B 配制溶液浓度范围对照表 ·····	(7)
附录 C 聚苯乙烯及葡聚糖有证标准物质溶液配制方法 ·····	(8)
附录 D 蒸气压渗透法常用溶剂、适宜测定温度和溶液浓度范围参照表 ·····	(9)
附录 E 蒸气压渗透仪检定记录格式 ·····	(11)

蒸气压渗透仪检定规程

1 范围

本规程适用于测定数均摩尔质量在 $1 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 以下的高聚物的蒸气压渗透仪（亦称气相渗透压仪，简称 VPO）的首次检定、后续检定和使用中检查。

2 概述

蒸气压渗透仪是依据不挥发性溶质在溶液中引起溶剂的蒸气压下降的原理来测定高聚物的数均摩尔质量 M_n 。在仪器中有两个匹配好的热敏电阻探头，置于一个密闭恒温，充有某种纯溶剂的饱和蒸气池里。当将同类纯溶剂分别滴挂在两个热敏电阻探头上时，由于溶剂的蒸气压相同，无溶剂蒸气凝聚热发生，因而两个热敏电阻探头反映的温差为零。若其中一个热敏电阻探头用含同类溶剂的溶液滴替换时，由于该溶液的溶剂蒸气压较低，溶剂分子就会从饱和蒸气相凝聚到溶液滴上，放出凝聚热，使溶液滴的温度升高。达到平衡时，两个热敏电阻探头产生温差。此温差可由仪器电子系统转换成可测量的响应值，响应值与溶质数均摩尔质量（ M_n ）、溶液浓度（ c_i ）之间存在一定关系。即以不同浓度下的比浓响应值（ $\Delta d_i/c_i$ ）为纵坐标，溶液浓度（ c_i ）为横坐标，作图并得一直线。直线截距（ $\Delta d_i/c_i$ ） $_{c \rightarrow 0}$ 可通过外推，由式（1）计算得到。

$$\left(\frac{\Delta d_i}{c_i} \right)_{c \rightarrow 0} = \frac{K}{M_n} \quad (1)$$

或

$$M_n = \frac{K}{\left(\frac{\Delta d_i}{c_i} \right)_{c \rightarrow 0}} \quad (2)$$

式中：K——仪器参数；

M_n ——样品的数均摩尔质量；

c_i ——溶液浓度；

Δd_i ——温差响应值；

$\left(\frac{\Delta d_i}{c_i} \right)_{c \rightarrow 0}$ ——比浓响应值。

3 计量性能要求

仪器的计量性能要求列于表 1。

表 1 计量性能要求

序号	检定项目	计量性能指标
1	仪器灵敏度检查	>100 分度值
2	测量室温度示值误差	不超过 $\pm 0.2 \text{ } ^\circ\text{C}$

表 1 (续)

序号	检定项目	计量性能指标
3	测量室温度重复性	$\leq 0.05\text{ }^{\circ}\text{C}$
4	测温室温度漂移	$\leq 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}/4\text{ h}$
5	仪器测量示值误差	不超过 $\pm 15.0\%$
6	仪器测量重复性	$\leq 5.0\%$

4 通用技术要求

4.1 外观检查

4.1.1 仪器应具有铭牌标志,并标明仪器名称、型号、制造厂名、出厂日期、仪器编号及工作电压。

4.1.2 仪器外观整洁、无破损,各开关、调节器、刻度盘、按键等标志应清晰。

4.2 开机检查

仪器应平稳置于工作台上,各紧固件无松动,并有良好的接地装置。

5 计量器具控制

5.1 检定条件

检定条件列于表 2。

表 2 检定条件一览表

室温及波动度	相对湿度	电源电压	供电频率	其他因素
10 $^{\circ}\text{C}$ ~30 $^{\circ}\text{C}$, 温度波动不超过 $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$	$\leq 75\%$	(220 ± 22) V	(50 ± 1) Hz	室内无烟尘,无腐蚀性气体。 附近无强机械振动和电磁干扰

5.2 检定设备及有证标准物质

5.2.1 天平:称量范围 0~200 g,分度值 0.1 mg 的 ① 级天平。

5.2.2 温度计:测量范围 0~150 $^{\circ}\text{C}$,分度值为 0.01 $^{\circ}\text{C}$,最大允许误差为 $\pm 0.05\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

5.2.3 有证标准物质

检定用有证标准物质列于表 3。

表 3 检定用有证标准物质一览表

标准物质名称	数均摩尔质量 / ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	不确定度 ($k=2$)
窄分布聚苯乙烯摩尔质量	$(1.5\sim 3.0) \times 10^3$	$\leq 8.6\%$
窄分布聚苯乙烯摩尔质量	$(3.5\sim 6.0) \times 10^3$	$\leq 8.6\%$
葡聚糖摩尔质量	$(2.5\sim 6.0) \times 10^3$	$\leq 8.6\%$

5.3 检定项目和检定方法

检定项目列于表 4。

表 4 检定项目一览表

检定项目	首次检定	后续检定	使用中检查
外观检查	+	+	+
仪器灵敏度检查	+	+	—
测量室温度示值误差	+	+	—
测量室温度重复性	+	+	—
测量室温度漂移	+	+	—
仪器示值误差	+	+	+
仪器测量重复性	+	+	+
注：凡需检定的项目用“+”表示，不需检定的项目用“—”表示。			

5.3.1 外观检查

按 4.1 要求检查仪器外观。

5.3.2 仪器灵敏度检查

用浓度约为 1.0 g/kg 的联苯甲酰溶液，在选定的检定温度下检测，要求仪器响应大于 100 分度值。

5.3.3 测量室温度检定

将仪器测量室温度设定为 T_0 ，温度计插入测量室温度计插孔。待仪器温度稳定后，记录温度计示值。每隔 10 min 记录一次温度计读数 T_i ，连续测量 1 h。再每隔 30 min 记录一次温度，连续测量 3 h。用式 (3) 计算测量室温度示值误差 ΔT_i 。用式 (4) 计算测量室温度漂移。将第一个 1 h 内 7 次温度测量值，用式 (5) 计算仪器温度重复性。

$$\Delta T_i = T_i - T_0 \quad (3)$$

$$T_{\text{漂移}} = T_{\text{max}} - T_{\text{min}} \quad (4)$$

$$s_T = \sqrt{\frac{\sum (T_i - \bar{T})^2}{6}} \quad (5)$$

式中： ΔT_i ——测量室温度示值误差，℃；

T_i ——第 i 个温度测量值，℃；

T_0 ——测量室温度设定值，℃；

$T_{\text{漂移}}$ ——测量室温度漂移，℃；

T_{max} ， T_{min} ——4 h 内标准温度计读数的最大值和最小值，℃；

$\bar{T}$ ——第一个 1 h 内 7 次温度测量值的平均值，℃。

5.3.4 仪器示值误差

5.3.4.1 检定前准备

仪器按日常标定方法，标定好仪器参数（常规标定方法见附录 A）。根据标准物质数均摩尔质量的大小，参照附录 B 溶液浓度范围表，选择适当的浓度范围，并配制至少 5 个间隔均匀、浓度不同的标准溶液（溶液配制方法见附录 C）。

5.3.4.2 仪器示值误差检定

先用纯溶剂测定出平均空白响应值 (d_0)，再用已配制好的不同浓度的标准溶液，由低浓度到高浓度分别测定出平均响应值 d_i ($i=1, 2, 3, \dots, n, n \geq 5$)。

然后，按式 (6) 算出各个浓度的实际响应值 Δd_i 。再分别求出各自的比浓响应值 $\Delta d_i/c_i$ 。以 $(\Delta d_i/c_i)$ 为纵坐标， c_i 为横坐标，利用最小二乘法求出直线浓度外推到零的截距值 (线性相关系数 r 应不小于 0.88)。按式 (1) 求得标准溶液的数均摩尔质量 M_n 。按式 (7) 计算仪器数均摩尔质量示值误差 ΔM_n 。

$$\Delta d_i = d_i - d_0 (i=1, 2, 3, \dots, n, n \geq 5) \quad (6)$$

$$\Delta M_n = \frac{M_n - M_{n\text{标}}}{M_{n\text{标}}} \times 100\% \quad (7)$$

式中： $M_{n\text{标}}$ ——标准物质提供的 M_n 标准值。

所得 ΔM_n 值应不超过 $\pm 15.0\%$ 。否则视为仪器示值误差不合格。

5.3.5 仪器测量重复性

按 5.3.4.2 中方法，测量 6 次浓度为 c_1 的标准溶液，记录其响应值 $d_{1,j}$ ($j=1, 2, 3, \dots, n, n=6$)。用式 (8)、式 (9) 计算标准偏差 s_{d_1} 和相对标准偏差 s_r 。

$$s_{d_1} = \sqrt{\frac{\sum (d_{1,j} - \bar{d}_1)^2}{n-1}} \quad (8)$$

$$s_r = \frac{s_{d_1}}{\bar{d}_1} \times 100\% \quad (9)$$

式中： $d_{1,j}$ ——每次测定的仪器响应值；

$\bar{d}_1$ ——6 次测定仪器响应值的平均值；

j ——重复测定次数。

所得值 s_r 应不超过 5.0% 。若超过 5.0% ，则仪器测量重复性不合格。

5.4 检定结果的处理

5.4.1 检定合格的仪器，发给检定证书。检定证书上应给出各项检定结果。

5.4.2 仪器经检定后，若某项指标达不到本规程要求，则只能发给检定结果通知书，并注明不合格的检定项目。

5.5 检定周期

检定周期一般不超过 1 年。

附录 A

仪器参数 (K) 的标定方法

仪器参数通常和测试温度、溶剂种类、热敏电阻的材料系数、气化室的几何参数以及测量系统有关,而与溶质的种类、摩尔质量的大小无关。因此,不同的仪器和不同的测量显示装置系统、改变溶剂、变更测量条件等,仪器参数均必须重新标定。对于不连续使用的仪器或者间隔时间较长再重新使用的仪器,也应重新标定仪器参数。

测量有机相的仪器可采用联苯甲酰、八乙酰蔗糖标定仪器参数。联苯甲酰:纯度 99.5% 以上,摩尔质量为 $210.2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;八乙酰蔗糖:纯度 99.0% 以上,摩尔质量为 $678.6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。测量水相的仪器可采用氯化钠标定仪器参数。基准级氯化钠标准物质,纯度 99.5% 以上。采用其他高纯试剂标定仪器参数应根据附录 B 及附录 E 选择适当实验条件。

下面以联苯甲酰为例标定仪器参数。

A.1 实验用玻璃器皿及化学试剂

25 mL 或 50 mL 磨口碘瓶 (或带塞三角烧瓶) 15 个。

苯:优级纯或分析纯 (用前需经脱气处理)。

甲苯:优级纯或分析纯 (用前需经脱气处理)。

联苯甲酰:纯度 99.5% 以上,摩尔质量为 $210.2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

A.2 标定仪器参数时的实验条件

设定温度: $37.00 \text{ }^{\circ}\text{C}$;

稳定取值间隔时间: $3 \text{ min} \sim 7 \text{ min}$ (通过实验确定);

溶剂:苯或其他待用溶剂。

A.3 标定溶液的配制

首先在 $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、压力不大于 $1\,333.0 \text{ Pa}$ 条件下,将联苯甲酰经过真空干燥至恒重。然后取干燥的联苯甲酰结晶作溶质,用苯 (或甲苯等其他物质) 作溶剂。用重量法独立配制下列 5 个浓度范围的溶液: $c_1 = 1.0 \text{ g/kg}$ 、 $c_2 = 1.5 \text{ g/kg}$ 、 $c_3 = 2.0 \text{ g/kg}$ 、 $c_4 = 2.5 \text{ g/kg}$ 、 $c_5 = 3.0 \text{ g/kg}$ 。

A.4 仪器参数标定方法

先用纯溶剂分别慢滴 5~6 滴清洗两个热敏电阻探头。然后用液滴大小相近的新鲜纯溶剂,分别挂于两个热敏电阻探头上,测定仪器的响应值。待稳定后,将响应值记录下来。再重新用纯溶剂更迭原热敏电阻探头 (参比探头的溶液不更迭) 液滴,并测定与记录其响应值。如此重复测定三次,其三次极差值不应大于 1.0 分度值,即视为合格。若大于 1.0 分度值时,应增加相应的测定次数,直到三次测定结果合格为止,求三次算术平均值为空白响应值 (d_0)。

进行样品溶液响应值测定,溶液由低浓度到高浓度依次进行。测定时先用测定溶液约 5~6 滴,冲洗测定溶液用热敏电阻探头,然后挂上一滴新鲜溶液液滴,其液滴大小应与参比用热敏电阻探头溶剂液滴大小相当,测定其响应值,待稳定后,记录下该响应

值。如此重复测定三次，其极差值应小于 1.0 分度值，即视为合格。计算出三次算术平均值作为该溶液浓度的平均响应值 d_i 。若三次测定极差大于 1.0 分度值时，则应增加相应测定次数，直到三次测量极差合格为止。本实验需用同一样品溶液，进行重复测定三次以上。

A.5 计算与结果处理

对每一个浓度的样品溶液计算出实际响应值（即 $\Delta d_i = d_i - d_0$ ）和比浓响应值（即 $\Delta d_i / c_i$ ）。

以 $(\Delta d_i / c_i)$ 为纵坐标，以浓度 c_i 为横坐标作图，外推到浓度为零或用最小二乘法求得其截距值 $(\Delta d_i / c_i)_{c \rightarrow 0}$ 。按式（1）导出的 $K = M_n \cdot \left(\frac{\Delta d_i}{c_i} \right)_{c \rightarrow 0}$ 计算出仪器参数值。

A.6 直线的线性相关系数

计算直线的线性相关系数 r ， r 应不小于 0.88，此时测得的 K 值方为有效，否则应重新测量。

附录 B

配制溶液浓度范围对照表

试样摩尔质量范围/ ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	溶液浓度范围/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)
<200	0.10~2.50
200~500	0.50~5.00
500~1 000	2.50~10.00
1 000~3 000	7.50~25.00
3 000~5 000	12.50~30.00
5 000~7 000	15.00~35.00
7 000~10 000	20.00~50.00

附录 C

聚苯乙烯及葡聚糖有证标准物质溶液配制方法

C.1 聚苯乙烯有证标准物质溶液配制方法

C.1.1 样品的干燥

聚苯乙烯有证标准物质在配制溶液前应经过真空干燥至恒重，真空干燥条件为：温度 $\leq 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，压力 $\leq 1\ 333.0\text{ Pa}$ ，时间 $\geq 8\text{ h}$ ，干燥后的样品置于棕色干燥器内，保存待用。

C.1.2 溶液的配制

取经干燥后的聚苯乙烯有证标准物质作溶质，用苯作溶剂，按重量法独立配制 5 个浓度间隔均匀的溶液。溶液浓度范围视样品的摩尔质量大小而定，具体范围请参照附录 B 选择。通常所配溶液的浓度不宜太高，以能获得适当仪器响应值为准。但所配溶液浓度不能太稀，最稀浓度的溶液以给出的仪器响应值约为记录仪满刻度的 30% 左右为宜。

注：配制溶液时也可使用除苯外的其他溶剂，但新选溶剂必须与整个测定体系相匹配。

C.2 葡聚糖有证标准物质溶液配制方法

C.2.1 样品的干燥

葡聚糖标准物质在配制溶液前应经过干燥至恒重，干燥条件为：温度为 $(105 \pm 5)^{\circ}\text{C}$ ，时间 $\geq 6\text{ h}$ ，干燥后的样品置于棕色干燥器内，保存待用。

C.2.2 溶液的配制

取经干燥后的葡聚糖有证标准物质作溶质，用符合 GB/T 6682—2008《分析实验室用水规格和试验方法》中一级水作溶剂，按重量法独立配制 5 个浓度间隔均匀的溶液。溶液浓度范围视样品的摩尔质量大小而定，具体范围请参照附录 B 选择。通常所配溶液的浓度不宜太高，以能获得适当仪器响应值为准。所配溶液浓度不能太稀，最稀浓度的溶液以给出的仪器响应值约为记录仪满刻度的 30% 左右为宜。

附录 D

蒸气压渗透法常用溶剂、适宜测定温度和溶液浓度范围参照表

溶剂名称	测定温度/℃	溶液浓度范围/ (mol · L ⁻¹)
水	37~60	0.01~0.2
正乙烷	37~60	0.005~0.1
正庚烷	37~60	0.005~0.1
环乙烷	37~60	0.005~0.1
苯	37~60	0.003~0.1
甲苯	37~60	0.003~0.1
邻二甲苯	90	0.005~0.1
甲醇	45	0.01~0.2
乙醇	45~60	0.01~0.2
正丙醇	45~60	0.01~0.2
异丁醇	45~60	0.01~0.2
丙醇	37~45	0.005~0.1
甲基异丁基酮	45~60	0.005~0.1
甲乙酮	37~60	0.005~0.1
醋酸乙酯	37~60	0.005~0.1
醋酸丁酯	45~90	0.005~0.1
二恶烷、二氧六环	60	0.005~0.2
四氢呋喃	45	0.005~0.2
三氯甲烷	25~45	0.003~0.1
三溴甲烷	37~90	0.003~0.1
二溴甲烷	37~60	0.005~0.1
二氯甲烷	25	0.003~0.1
溴乙烷	25	0.005~0.1
二氯乙烷	25~60	0.003~0.1
氯苯	60~90	0.005~0.1
溴苯	60~130	0.005~0.1
邻二氯苯	90~130	0.005~0.1

表 (续)

溶剂名称	测定温度/℃	溶液浓度范围/ (mol · L ⁻¹)
四氯化碳	25~45	0.003~0.1
乙腈	37~60	0.01~0.1
二硫化碳	25~37	0.005~0.1
吡啶	60	0.005~0.1
二甲基甲酰胺	90	0.005~0.1
二甲基亚砷	60	0.005~0.1

附录 E

蒸气压渗透仪检定记录格式

原始记录编号：

检定证书编号：

1. 基本信息

送检单位		仪器编号	
仪器型号		测试时室内温度	
溶剂名称		测试时室内湿度	
溶剂密度		测试时室内大气压	
稳定取值间隔时间		实测时实验温度	
仪器灵敏度		仪器参数	

2. 溶液配制

项目 \ 编号	1	2	3	4	5
容器重量					
样品、容器总重					
样品净重					
加入溶剂重量					
样品溶剂总重					
实际溶液浓度 (c)					

3. 溶液响应值测量

第一次测定							
测定次数 \ 溶液浓度	1	2	3	4	5	6	平均值
c_0 (空白溶剂)							
c_1 () g/kg							
c_2 () g/kg							
c_3 () g/kg							
c_4 () g/kg							
c_5 () g/kg							

第二次测定							
测定次数 溶液浓度	1	2	3	4	5	6	平均值
c_0 (空白溶剂)							
c_1 () g/kg							
c_2 () g/kg							
c_3 () g/kg							
c_4 () g/kg							
c_5 () g/kg							

第三次测定							
测定次数 溶液浓度	1	2	3	4	5	6	平均值
c_0 (空白溶剂)							
c_1 () g/kg							
c_2 () g/kg							
c_3 () g/kg							
c_4 () g/kg							
c_5 () g/kg							

4. 数据处理

(1) 不同浓度的实际响应值 (Δd)

测量次数 溶液浓度	第一次	第二次	第三次
c_1 () g/kg			
c_2 () g/kg			
c_3 () g/kg			
c_4 () g/kg			
c_5 () g/kg			

(2) 不同浓度的比浓度响应值 ($\Delta d_i/c_i$)

溶液浓度 \ 测量次数	第一次	第二次	第三次
c_1 () g/kg			
c_2 () g/kg			
c_3 () g/kg			
c_4 () g/kg			
c_5 () g/kg			

5. 测量结果

项目 \ 测量次数	第一次	第二次	第三次	平均值
截距值 ($\Delta d_i/c_i$) $_{c \rightarrow 0}$				—
数均摩尔质量 M_n				
标定仪器参数值 K				
示值误差				
测量重复性				

检定日期:

检定员:

核验员:

中 华 人 民 共 和 国
国 家 计 量 检 定 规 程
蒸 气 压 渗 透 仪

JJG 877—2011

国家质量监督检验检疫总局发布

*

中国质检出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100013)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235

读者服务部:(010)68523946

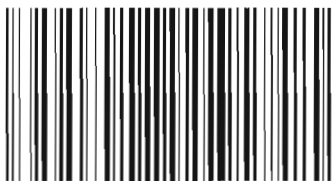
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 1.25 字数 30 千字
2012年1月第一版 2012年1月第一次印刷

*

书号: 155026·J-2660 定价 21.00 元



JJG 877-2011

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107