



中华人民共和国国家计量检定规程

JJG 823—2014

离子色谱仪

Ion Chromatographs

2014-02-14 发布

2014-08-14 实施

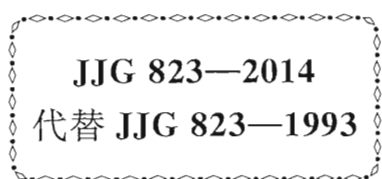


国家质量监督检验检疫总局 发布

离子色谱仪检定规程

Verification Regulation of

Ion Chromatographs



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：山东省计量科学研究院

陕西省计量科学研究院

青岛普仁仪器有限公司

青岛盛瀚色谱技术有限公司

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：

史岩捷（中国计量科学研究院）

王 茜（中国计量科学研究院）

参加起草人：

许爱华（山东省计量科学研究院）

高旭辉（陕西省计量科学研究院）

侯倩慧（青岛普仁仪器有限公司）

王 群（青岛盛瀚色谱技术有限公司）

目 录

| | |
|---------------------------------|--------|
| 引言 | (II) |
| 1 范围 | (1) |
| 2 概述 | (1) |
| 3 计量性能要求 | (1) |
| 3.1 输液系统 | (1) |
| 3.2 柱温箱 | (2) |
| 3.3 检测器 | (2) |
| 3.4 整机性能 | (2) |
| 4 通用技术要求 | (2) |
| 4.1 仪器外观 | (2) |
| 4.2 仪器电路 | (2) |
| 5 计量器具控制 | (3) |
| 5.1 检定条件 | (3) |
| 5.2 检定项目和检定方法 | (3) |
| 5.3 检定结果的处理 | (7) |
| 5.4 检定周期 | (8) |
| 附录 A 检定记录格式 (参考) | (9) |
| 附录 B 检定证书/检定结果通知书 (内页) 格式 | (12) |

引

| | | |
|------------|---|---|
| 一 | 三 | 三 |
| 《子色谱仪》进行修订 | 三 | 三 |

后

| | | | |
|---|---|---|---|
| 一 | 三 | 三 | 三 |
|---|---|---|---|

封底

离子色谱仪检定规程

1 范围

本规程适用于配有电导检测器、紫外可见检测器和电化学检测器的离子色谱仪的首次检定、后续检定和使用中检查。

2 概述

离子色谱仪（以下简称仪器）是由输液系统、进样系统、分离系统、检测系统和数据处理系统等部分组成的分析装置，图 1 是其组成的示意图。由于样品中各组分离子在色谱柱固定相和流动相间分配和吸附特性的差异，不同离子被流动相先后洗脱分离进入检测器，并按先后次序得到各待测离子的信号强度。根据各组分的保留时间和响应值（峰面积或峰高）进行定性和定量分析。

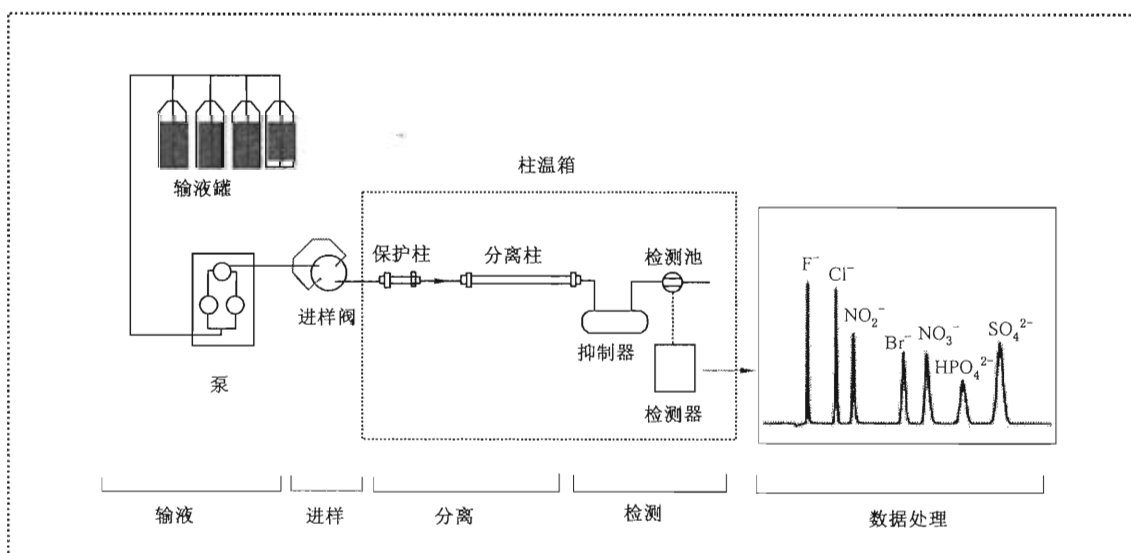


图 1 离子色谱仪组成示意图

3 计量性能要求

3.1 输液系统

3.1.1 输液管路及接口紧密牢固，在规定的允许压力范围内无泄漏。

3.1.2 流量设定值误差 (S_S) 和流量稳定性 (S_R) 应符合表 1 的要求。

表 1 流量设定值误差 S_S 和稳定性 S_R 要求

| 流量设定值/ (mL/min) | 0.2~0.5 | 0.5~1.0 | 大于 1.0 |
|-----------------|---------|---------|--------|
| 测量次数/ n | 3 | 3 | 3 |
| 收集时间/min | 20~10 | 10~5 | 5 |

表 1 (续)

| | | | | |
|--|-------|-----------|-----------|-----------|
| 允许误差 | S_s | $\pm 5\%$ | $\pm 3\%$ | $\pm 2\%$ |
| | S_R | 3% | 2% | 2% |
| 注：① 最大流量的设定值可根据用户使用情况而定。 ② 对特殊的、流量小的仪器，流量的设定可根据用户使用情况选大、中、小三个流量，流动相的收集时间则根据情况适当缩短或延长。 | | | | |

3.2 柱温箱

3.2.1 柱温箱温度设定值允许误差： $\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ 。

3.2.2 柱温箱温度稳定性：不大于 $1\text{ }^\circ\text{C/h}$ 。

3.3 检测器

仪器检测器的主要性能指标应符合表 2 的要求。

表 2 检测器主要性能指标

| 项目 \ 检测器 | 电导检测器 | 紫外可见检测器 | 电化学检测器 |
|------------|--|-------------------------------------|------------------------------------|
| 基线噪声 | $\leq 0.005\ \mu\text{S}$ 或 $\leq 2\%\text{FS}$ | $\leq 0.5\ \text{mAU}$ | $\leq 0.2\ \text{nA}$ |
| 基线漂移 | $\leq 0.10\ \mu\text{S}/30\ \text{min}$ 或 $\leq 20\%\text{FS}/30\ \text{min}$ | $\leq 5\ \text{mAU}/30\ \text{min}$ | $\leq 2\ \text{nA}/30\ \text{min}$ |
| 最小检测浓度 | $\leq 0.02\ \mu\text{g/mL}$ | $\leq 0.02\ \mu\text{g/mL}$ | $\leq 0.02\ \mu\text{g/mL}$ |
| 仪器线性 | ≥ 0.995 | ≥ 0.995 | ≥ 0.995 |
| 波长示值最大允许误差 | — | $\pm 2\ \text{nm}$ | — |
| 波长重复性 | — | $< 2\ \text{nm}$ | — |

3.4 整机性能

仪器的整机性能用定量重复性、定性重复性来表示。

3.4.1 定性重复性：不大于 1.5%。

3.4.2 定量重复性：不大于 3%。

4 通用技术要求

4.1 仪器外观

4.1.1 仪器上应有仪器名称、型号、制造厂商、产品序列号、出厂日期等内容的铭牌，国产仪器应有制造计量器具许可证标志及编号。

4.1.2 仪器应标明所使用的电源、电压和频率，且各功能部件均能正常工作。

4.2 仪器电路

仪器电源线、信号线等插接紧密，各开关、旋钮、按键等功能正常，指示灯灵敏，显示器清晰。

5 计量器具控制

计量器具控制包括：首次检定、后续检定和使用中检查。

5.1 检定条件

5.1.1 环境条件

5.1.1.1 仪器使用环境应清洁无尘，通风良好，温度保持在 $(15\sim 30)^{\circ}\text{C}$ ，检定过程中室内温度变化不超过 2°C ，室内相对湿度应在 $5\%\sim 85\%$ 范围内。

5.1.1.2 检定仪器应平稳地放在工作台上，周围无强烈机械振动和电磁干扰源。

5.1.2 电源要求

5.1.2.1 电源电压： $(220\pm 22)\text{V}$ 。

5.1.2.2 电源频率： $(50\pm 0.5)\text{Hz}$ 。

5.1.3 检定设备

5.1.3.1 分析天平：最大称量不小于 100g ，分辨力不大于 1mg 。

5.1.3.2 数字温度计：测量范围为 $(0\sim 50)^{\circ}\text{C}$ ，分辨力不大于 0.1°C ，最大允许误差为 $\pm 0.3^{\circ}\text{C}$ 。

5.1.3.3 秒表：分辨力不大于 0.1s 。

5.1.3.4 移液管：A级。

5.1.3.5 容量瓶：A级。

5.1.4 有证标准物质（见表3）

表3 有证标准物质

| 名称 | 浓度/ $(\mu\text{g}/\text{mL})$ | 扩展不确定度 ($k=2$) |
|------------|-------------------------------|------------------|
| 氯离子溶液标准物质 | 0.50~1 000 | $\leq 2\%$ |
| 锂离子溶液标准物质 | 0.200~1 000 | |
| 亚硝酸根溶液标准物质 | 1.00~1 000 | |
| 碘离子溶液标准物质 | 0.50~1 000 | |

5.1.5 其他要求

检定用试剂：流动相所用试剂和纯水等。

波长检定溶液：重铬酸钾溶液。

5.2 检定项目和检定方法

5.2.1 检定项目（见表4）

表4 检定项目

| 序号 | 检定项目 | 首次检定 | 后续检定 | 使用中检查 |
|----|--------------|------------------|-------------------|-------|
| 1 | 泵耐压检定 | $+$ ^① | $--$ ^① | — |
| | 泵流量设定值误差 | $+$ | — | — |
| | 泵流量稳定性 | $+$ | — | — |
| 2 | 柱温箱温度设定值允许误差 | $+$ | — | — |
| | 柱温箱温度稳定性 | $+$ | — | — |

表 4 (续)

| 序号 | 检定项目 | 首次检定 | 后续检定 | 使用中检查 |
|---|-------------------------|------|------|-------|
| 3 | 检测器：基线噪声 | + | + | + |
| | 基线漂移 | + | + | + |
| | 最小检测浓度 | + | + | + |
| | 相关系数 | + | - | - |
| | 波长示值误差和重复性 ^② | + | - | - |
| 4 | 整机：定性和定量重复性 | + | + | + |
| 注：①“+”表示应检定项目，“-”表示可不检定项目。 ②紫外检测器检定项目，其他检测器不检定此项目。 | | | | |

5.2.2 检定方法

5.2.2.1 通用技术要求的检查

按 4.1、4.2 的要求，目视、手动检查。

5.2.2.2 输液系统的检定

a) 泵耐压检定

将仪器各部分连接好，以水为流动相，流量为 1 mL/min，按说明书启动仪器，压力平稳后保持 10 min，用滤纸检查各管路接口处应无泄漏。卸下色谱柱，堵住泵出口端（压力传感器以下），使压力达到仪器说明书最大允许值的 90%，保持 5 min 无泄漏。

b) 泵流量设定值误差 S_S 、流量稳定性 S_R 的检定

启动仪器，压力稳定后，按表 1 的要求设定流量，在分离柱出口处用称重过的容量瓶收集流动相，同时用秒表计时，收集表 1 规定时间流出的流动相，在天平上称重，按式 (1)、式 (2) 计算 S_S 和 S_R 。

$$S_S = (\overline{F_m} - F_S) / F_S \times 100\% \quad (1)$$

$$S_R = (F_{\max} - F_{\min}) / \overline{F_m} \times 100\% \quad (2)$$

$$F_m = (W_2 - W_1) / (\rho_t \cdot t) \quad (3)$$

式中：

F_m ——流量实测值，mL/min；

W_2 ——容量瓶+流动相的质量，g；

W_1 ——容量瓶的质量，g；

ρ_t ——实验温度下流动相的密度，g/cm³；

t ——收集流动相的时间，min；

$\overline{F_m}$ ——同一组流量测量的算术平均值，mL/min；

F_S ——流量设定值，mL/min；

F_{\max} ——同一组流量测量中的最大值，mL/min；

F_{\min} ——同一组流量测量中的最小值，mL/min。

5.2.2.3 柱箱温度设定值误差 ΔT_s 和控温稳定性 T_c 的检定

将数字温度计探头固定在柱温箱内或恒温块的温度探测器附近，选择 30 °C 和 40 °C（也可根据用户使用温度设定）进行检定。按仪器说明书操作，通电升温，待温度稳定后，记下温度计读数并开始计时，以后每隔 10 min 记录一次读数，共计 7 次，求出算术平均值。平均值与设定值之差为设定值误差 ΔT_s ，7 次读数中最大值与最小值之差为控温稳定性 T_c ，按式（4）、式（5）计算。

$$\Delta T_s = \bar{T} - T_s \quad (4)$$

$$T_c = T_{\max} - T_{\min} \quad (5)$$

式中：

\bar{T} ——实测温度的算术平均值，°C；

T_s ——温度设定值，°C；

T_{\max} ——同一组测量中的最高温度值，°C；

T_{\min} ——同一组测量中的最低温度值，°C。

5.2.2.4 基线噪声和基线漂移检定

按说明书要求，针对不同检测器，连接好仪器，开机预热，待仪器稳定后记录 30 min 基线。

基线噪声为 30 min 基线中噪声最大峰-峰高对应的信号值。

基线漂移用 30 min 内基线偏离起始点最大信号值表示。

注：若电导检测器不能输出电导值，就以相当 25 μL 定量环仪器的 0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Cl^- 或 0.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Li^+ 的峰高为满刻度，上述测得基线噪声值和基线漂移值除以该满刻度即为仪器的基线噪声和基线漂移。

5.2.2.5 电导检测器的检定

a) 最小检测浓度检定

选取相应的检测离子浓度（ Cl^- —0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ； Li^+ —0.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）进行测定，记录色谱图，由色谱峰高和基线噪声，按式（6）计算最小检测浓度 C_{\min} （按 25 μL 进样量计算）。

$$C_{\min} = \frac{2H_N c \times V}{25H} \quad (6)$$

式中：

C_{\min} ——最小检测浓度， $\mu\text{g}/\text{mL}$ ；

H_N ——基线噪声峰峰值， μS ；

c ——标准溶液浓度， $\mu\text{g}/\text{mL}$ ；

H ——标准溶液的色谱峰高， μS ；

V ——进样体积， μL 。

b) 仪器线性的检定

选择在两个数量级范围内，均匀分布的用水稀释的 5 个浓度的 Cl^- 或 Li^+ 系列标准溶液进行测量，每个浓度点重复测量三次取平均值，并与标准溶液的标准值做线性回归，按式（7）计算其相关系数（ γ ）。

$$\gamma = \frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})(H_i - \bar{H})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2 \cdot \sum_{i=1}^n (H_i - \bar{H})^2}} \quad (7)$$

式中：

C_i ——第 i 种溶液的浓度；

\bar{C} ——某个离子的算数平均浓度；

H_i ——第 i 种溶液的峰高或峰面积；

\bar{H} ——某个离子浓度的算数平均峰高或峰面积；

n ——某个离子浓度的个数。

5.2.2.6 紫外可见检测器

a) 波长示值误差与重复性的检定

将检测器和数据处理系统连接好，通电预热稳定后，用注射器将紫外分光光度计溶液标准物质（标准波长为 235 nm，257 nm，313 nm 和 350 nm）从检测器入口注入样品池中冲洗，并将样品池充满。将检测器波长调到低于标准波长 5 nm 处（例如检定 257 nm 时，检测器波长先调到 252 nm），改变检测器波长，每（5～10）s 改变 1 nm，记录每个波长下的吸收值（吸收值变化的示意图见图 2），最大或最小吸收值对应的波长与标准波长之差为波长示值误差。每个波长重复测量 3 次，其中最大值与最小值之差为波长重复性。

有吸光值显示的检测器，改变波长时可直接读出吸光值，其最大（或最小）吸光值对应的波长与标准波长之差为波长示值误差。有波长扫描功能的仪器可画出标准溶液的光谱曲线，其波峰（或波谷）对应的波长与标准波长之差为波长示值误差。对于有内置标准滤光片可进行自检的仪器可直接采用其测量数据。

对改变波长有自动回零功能的紫外-可见光检测器，可采用连续进样的方法检定波长示值误差，具体做法是：用一节空管代替色谱柱将液路连通，以水做流动相，流量为（0.5～1.0）mL/min，采用步进进样方法，例如检定 257 nm 时，从 252 nm 开始到 262 nm，每 2 min 改变 1 nm，用注射器注入相同体积的紫外分光光度计溶液标准物质，得到一组不同波长的色谱峰，最高（或最低）色谱峰对应的波长与标准波长之差，即为波长示值误差。

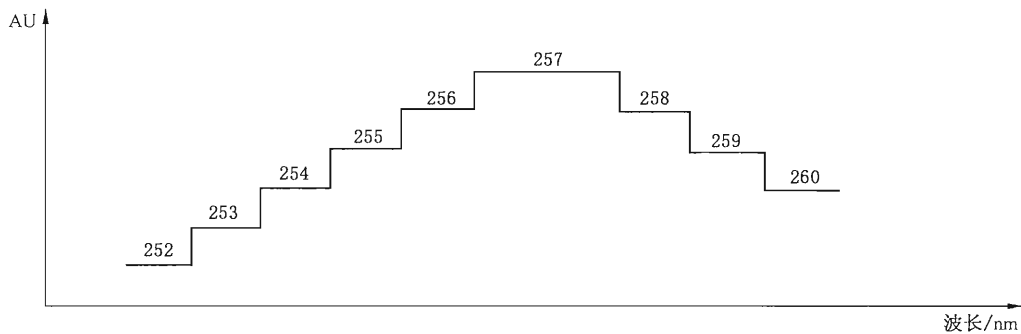


图 2 波长示值误差检定中吸收值变化示意图

b) 最小检测浓度的检定

选取 $1.0 \mu\text{g/mL}$ NO_2^- 离子溶液进行测定，记录色谱图，由色谱峰高和基线噪声，按式 (6) 计算最小检测浓度 C_{\min} (按 $25 \mu\text{L}$ 进样量计算)。

c) 相关系数的检定

选择 NO_2^- 系列标准溶液，按 5.2.2.5 中 b) 条的方法进行检定和计算。

5.2.2.7 电化学检测器

a) 最小检测浓度检定

选取 $0.5 \mu\text{g/mL}$ I^- 离子溶液进行测定，记录色谱图，由色谱峰高和基线噪声，按式 (6) 计算最小检测浓度 C_{\min} (按 $25 \mu\text{L}$ 进样量计算)。

b) 相关系数的检定

选择碘离子系列标准溶液，按 5.2.2.5 中 b) 条的方法进行检定和计算。

5.2.2.8 整机性能

定性、定量重复性检定

按仪器说明书要求，打开仪器，待仪器稳定后，按不同检测器选取不同检测离子 (见表 5) 进行测量，连续进样 6 次，记录色谱峰的保留时间和峰面积或峰高，按式 (8) 计算相对标准偏差 RSD_6 。

$$\text{RSD}_{6\text{定性(定量)}} = \frac{1}{\bar{X}} \times \sqrt{\sum_{i=1}^6 \frac{(X_i - \bar{X})^2}{(6-1)}} \times 100\% \quad (8)$$

式中：

$\text{RSD}_{6\text{定性(定量)}}$ ——定性 (定量) 测量重复性相对标准偏差；

X_i ——第 i 次测得的保留时间和峰面积或峰高；

\bar{X} ——6 次测量结果的算术平均值；

i ——测量序号。

表 5 不同检测器对应的检测离子浓度

| 检测器 | 离子 | 浓度/ ($\mu\text{g/mL}$) |
|--------|-------------------------------|---|
| 电导检测器 | Cl^- 或 Li^+ | $0.5 \mu\text{g/mL}$ 或 $0.2 \mu\text{g/mL}$ |
| 紫外检测器 | NO_2^- | $1.0 \mu\text{g/mL}$ |
| 电化学检测器 | I^- | $0.5 \mu\text{g/mL}$ |

5.3 检定结果的处理

5.3.1 按本规程条款检定，全部检定项目 (详见 3 计量性能要求) 均达到规定技术要求的仪器为合格仪器，发给检定证书。

5.3.2 只配一个检测器的仪器，任何一个检定项目不合格，该仪器为不合格仪器，发给检定结果通知书，注明不合格项。

5.3.3 配一个以上检测器的仪器，只要其中一个检测器的检定项目和除检测器外其他检定项目合格，可发给配该检测器的仪器检定证书。同时注明其他不合格的检测器，限制使用。

5.4 检定周期

离子色谱仪的检定周期一般不超过 2 年，若经过搬动、更换重要部件或对仪器性能有影响时，应重新检定。

附录 A

检定记录格式 (参考)

| | | | |
|--------|--|------|---|
| 仪器名称 | | 室温 | ℃ |
| 仪器型号 | | 相对湿度 | % |
| 制造厂名 | | 检定员 | |
| 出厂编号 | | 核验员 | |
| 送检单位 | | 记录编号 | |
| 联系人及电话 | | 检定日期 | |

1. 仪器外观: _____

2. 泵耐压、泵流量设定值误差 (S_S) 和泵流量稳定性误差 (S_R) 的检定

| 耐压/MPa | 流动相 | | | 密度 | | |
|-----------------------|-----|--|--|----|--|--|
| 流量设定值 F_S mL/min | | | | | | |
| 收集时间/min | | | | | | |
| 收集体积/mL | | | | | | |
| 测定值/ (mL/min) | | | | | | |
| 测定平均值 F mL/min | | | | | | |
| S_S (%) | | | | | | |
| S_R (%) | | | | | | |

3. 柱温箱或恒温块温度设定值误差 ΔT_S 和控温稳定性 T_c 的检定

| 设定温度/℃ | | | | | | | | 均值 |
|----------|---|---|---|---------|---|---|---|----|
| 序号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 均值 |
| 测定值/℃ | | | | | | | | |
| 控温示值误差/℃ | | | | 控温稳定度/℃ | | | | |
| 设定温度/℃ | | | | | | | | 均值 |
| 序号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 均值 |
| 测定值/℃ | | | | | | | | |
| 控温示值误差/℃ | | | | 控温稳定度/℃ | | | | |

4. 检测器性能检定

4.1 电导检测器：

| | | | | | | |
|------------------------------------|---|---|------------|---|-----------------------------------|------|
| 噪声 | | | 漂移 | | 记录时间 | |
| 定量管/ μL | | | ()离子的浓度 | | 离子的峰高 | |
| 漂移/ $\%FS$ | | | 噪声/ $\%FS$ | | 最小检测浓度 $\mu\text{g}/\text{mL}$ | |
| 序号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 相关系数 |
| ()离子浓度 $\mu\text{g}/\text{mL}$ | | | | | | |
| 峰高/面积 | | | | | | |

4.2 紫外可见检测器

| | | | | | | | | | |
|-------------------------------------|--------|---|----------|---|--------|------|--------|--|--|
| 型号 | | | | | 波长范围 | | | | |
| 波长测定值 | 235 nm | | 257 nm | | 313 nm | | 350 nm | | |
| | | | | | | | | | |
| | 平均值 | | 平均值 | | 平均值 | | 平均值 | | |
| 波长示值误差 | | | | | | | | | |
| 波长重复性 | | | | | | | | | |
| 噪声 | | | 漂移 | | 记录时间 | | | | |
| 定量管/ μL | | | ()离子的浓度 | | 离子的峰高 | | | | |
| 最小检测浓度/ ($\mu\text{g}/\text{mL}$) | | | | | | | | | |
| 序号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 相关系数 | | | |
| ()离子浓度 $\mu\text{g}/\text{mL}$ | | | | | | | | | |
| 峰高/面积 | | | | | | | | | |

4.3 电化学检测器

| | | | | | | | |
|-------------------------------------|---|---|----------|---|-------|------|--|
| 噪声 | | | 漂移 | | 记录时间 | | |
| 定量管/ μL | | | ()离子的浓度 | | 离子的峰高 | | |
| 最小检测浓度/ ($\mu\text{g}/\text{mL}$) | | | | | | | |
| 序号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 相关系数 | |
| ()离子浓度 $\mu\text{g}/\text{mL}$ | | | | | | | |
| 峰高 (或面积) | | | | | | | |

5. 保留时间和定量的重复性

| 检测离子 | 浓度 $\mu\text{g/mL}$ | 保留时间/min | | | | | | 平均值 | $\text{RSD}_{\text{保留}} \%$ |
|------|------------------------|----------|---|---|---|---|---|-----|-----------------------------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| 检测离子 | 浓度 $\mu\text{g/mL}$ | 峰高/面积/ | | | | | | 平均值 | $\text{RSD}_{\text{保留}} \%$ |
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |

附录 B

检定证书/检定结果通知书（内页）格式

证书编号：××××—××××

检定结果

| 检定依据 | | |
|------------------|--|--|
| 检 定 项 目 | 外观及常规要求 | |
| | 泵耐压检定 泵流量设定值误差 泵流量稳定性 | |
| | 柱温箱温度设定值允许误差 柱温箱温度稳定性 | |
| | 检测器：基线噪声 基线漂移 最小检测浓度 相关系数 波长示值误差和重复性 | |
| | 整机：定性和定量重复性 | |
| | 结论 | |

备注：如果检定不合格，需在结论中说明检定不合格项目。

第×页 共×页

中 华 人 民 共 和 国
国 家 计 量 检 定 规 程
离 子 色 谱 仪

JJG 823—2014

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(100029)
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 26 千字
2014年6月第一版 2014年6月第一次印刷

*

书号: 155026·J-2910

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



JJG 823-2014