

有色金属行业计量技术规范项目建议书

建议项目名称	全自动高温水解-离子色谱联用仪校准规范		
制定或修订	<input checked="" type="checkbox"/> 制定 <input type="checkbox"/> 修订	被修订计量技术规范号	
计量技术规范性质	<input type="checkbox"/> 检定规程 <input checked="" type="checkbox"/> 技术规范	计量技术规范类别	<input type="checkbox"/> 重点 <input checked="" type="checkbox"/> 基础
主要起草单位	北矿检测技术股份有限公司		
联系人	阮桂色	联系电话	010-59069661
任务年限	2 年	申请经费	5 万
参加单位	国家地质实验测试中心、云南磷化集团有限公司、北京市计量检测科学研究院		
目的、意义和必要性	<p>全自动高温水解-离子色谱联用仪是将全自动高温水解仪与离子色谱通过一定接口耦合，并通过软件控制的全自动分析仪器，可以实现固体、液体等各类样品中卤族元素的溶出和吸收，可在线与任意品牌的离子色谱等仪器联用，实现样品中卤族元素阴离子高精度、快速定量检测。高温水解方法无需使用过氧化钠、硫酸等危化品试剂，具有灵敏度高、稳定性好、分析速度快、安全环保、节省人力等优点，弥补了传统碱溶法、酸溶解-水蒸气蒸馏法等样品前处理方法操作流程复杂繁琐、危化品试剂用量大，人工劳动强度大，方法可操作性差等弊端，提升了稀土产业的整体技术水平和生产效率。全自动高温水解-离子色谱联用仪可实现 F、Cl、Br 等多种卤素元素阴离子定量定性分析，在稀土产业中具有重要的应用价值，能够推动稀土产业的高质量发展，对于复杂恶劣环境下的分析检测和工业在线检测等应用领域优势明显。</p> <p>在样品燃烧、水蒸气水解、吸收定容过程中，燃烧炉控温精度、液体流量计准确度、气体流量计准确度、进样机械臂位移偏差等参数直接影响检测结果的准确度和重复性。因此十分有必要在有色金属行业建立针对全自动高温水解-离子色谱联用仪主要计量性能的校准规范。科学的校准规范能够有效确保校准操作的规范性和校准结果的可靠性，能够有效确保仪器运行的可靠性，从而有利于仪器的推广应用，对于提升产品质量水平、推动有色金属检测技术发展具有十分重要的作用。</p> <p>国家、本行业或其他行业暂无相关技术规范。</p>		
产业链应用	全自动高温水解-离子色谱联用仪在稀土产业中通过自动化、高灵敏度和高精度的检测手段，有效解决了样品前处理、检测效率、污染控制、质量控制和复杂样品分析等问题，提升了稀土产业的整体技术水平和生产效率。全		

	<p>自动高温水解-离子色谱联用仪实现了从样品进样、高温水解、吸收定容到离子色谱分析的全流程自动化操作。这大大减少了人工操作的时间和复杂性，提高了检测效率，尤其适用于需要大量样品分析的场景。全流程软件自动控制，无需人工频繁干预，减少了对专业技术人员的依赖，降低了人力成本。能够高效地对稀土样品进行分析，快速分离和检测稀土中卤素元素。这种高精度的分析能力有助于稀土企业在生产过程中实时监控产品质量，确保稀土产品的纯度和性能达到标准要求。仪器通过高温水解模块将样品中的卤素元素充分释放，并通过离子色谱进行高精度定量分析，能够快速、准确地检测稀土样品中的多种元素，灵敏度可达 ppb 级，解决了稀土传统检测方法分析周期长，生产过程中质量控制滞后的问题。全封闭流路设计，避免了样品在处理和传输过程中的污染，确保检测结果的可靠性。全自动高温水解-离子色谱联用仪在稀土产业中具有重要的应用价值，能够推动稀土产业的高质量发展。</p>																									
范围和主要 计量特性	<div><div><div>1、本规范适用于全自动高温水解-离子色谱联用仪的校准。</div><div>2、本规范规定的主要计量特性及技术指标为：</div><div><div>(1) 燃烧炉控温精度：控温相对误差±1%（800~1200℃）；</div><div>(2) 注射液体积准确度：±1%（1.5~5ml）；</div><div>(3) 气体流量准确度：±1%（50~500 ml/min）；</div><div>(4) 检出限：F≤0.005 mg/L，Cl≤0.05 mg/L，Br≤0.05 mg/L；</div><div>(5) 回收率：90% ≤ P ≤ 110%</div><div>(6) 测量重复性：≤2.5%（F、Cl 元素浓度为 1.0 mg/L~5.0 mg/L）；</div><div>(7) 测量稳定性：≤2.5%（F、Cl 元素浓度为 1.0 mg/L~5.0 mg/L）；</div><div>(8) 机械臂定位偏差：≤0.3mm。</div></div><div>3、计量技术规范所需计量器具、标准物质</div><div>(1) 计量器具</div><table><tr><th>序号</th><th>测量标准</th><th>测量范围</th><th>分辨力(分度值)</th><th>最大允许误差</th></tr><tr><td>1</td><td>数字温度计</td><td>(-120-1300)℃</td><td>不低于 0.05℃</td><td>±3℃</td></tr><tr><td>2</td><td>气体质量流量计</td><td>(0-1000) Nm³/h</td><td>不低于 0.1Nm³/h</td><td>±0.1%</td></tr><tr><td>3</td><td>万分级电子天平</td><td>(0-120) g</td><td>不低于 0.0001g</td><td>±0.00001g</td></tr><tr><td>4</td><td>游标卡尺</td><td>(0-1000) mm</td><td>不低于 0.05mm</td><td>±0.05mm</td></tr></table></div></div>	序号	测量标准	测量范围	分辨力(分度值)	最大允许误差	1	数字温度计	(-120-1300)℃	不低于 0.05℃	±3℃	2	气体质量流量计	(0-1000) Nm³/h	不低于 0.1Nm³/h	±0.1%	3	万分级电子天平	(0-120) g	不低于 0.0001g	±0.00001g	4	游标卡尺	(0-1000) mm	不低于 0.05mm	±0.05mm
序号	测量标准	测量范围	分辨力(分度值)	最大允许误差																						
1	数字温度计	(-120-1300)℃	不低于 0.05℃	±3℃																						
2	气体质量流量计	(0-1000) Nm³/h	不低于 0.1Nm³/h	±0.1%																						
3	万分级电子天平	(0-120) g	不低于 0.0001g	±0.00001g																						
4	游标卡尺	(0-1000) mm	不低于 0.05mm	±0.05mm																						

注：温度测量标准、标准测力仪测量范围为一般要求，使用中以能覆盖被校设备实际校准范围为主。

（2）标准物质

有证标准物质如煤炭标准物质等；

水中氟离子标准物质、水中氯离子标准物质；

4、计量技术规范主要计量方法

（1）燃烧炉控温精度：分别设置燃烧炉控制温度 C_c 为 1000℃，1100℃，1200℃，待升温稳定后，用数字温度计测量燃烧炉内高温区温度 C_s ，计算温度相对误差 δ

相对误差 δ 的计算公式：

$$\delta = \frac{|C_c - C_s|}{C_s} \times 100\%$$

式中： C_c —— 燃烧设置温度；

C_s —— 温度测量值。

取多组不同控温实验中的最大相对误差作为温度控制相对误差，以此作为是否达标的判断依据。

（2）注射液体积准确度：分别设置注射泵的注射液体积为 1.5mL，3ml，5ml，通过天平称重得注射液体的重量 M_s ，通过公式 $V = M/\rho$ 计算出注射体积测量值 V_s ，测量 3 组数据，取平均值，得到注射液体的体积平均值 $\overline{V_s}$ ，以此计算相对误差 δ 。

相对误差 δ 的计算公式：

$$\delta = \frac{|V_c - \overline{V_s}|}{\overline{V_s}} \times 100\%$$

式中： V_c —— 设定注射体积

$\overline{V_s}$ ——注射体积测量值

取多组不同注射实验中的最大相对误差作为注射液体积相对误差，以此作为是否达标的判断依据。

（3）气体流量准确度：启动仪器，分别设置气体流量控制目标 50 mL/min，100 mL/min，150 mL/min，200 mL/min，250 mL/min，300mL/min，待气流稳定后，测量仪器气体出口的气体流量 Q_s ，测量 3 组数据，取平均值，得到气体流量 $\overline{Q_s}$ ，以此计算相对误差 δ 。

相对误差 δ 的计算公式：

$$\delta = \frac{|Q_c - \overline{Q_s}|}{\overline{Q_s}} \times 100\%$$

式中： Q_c ——设定气体流量

$\overline{Q_s}$ ——气体流量测量值

	<p>取多组不同流量控制实验中的最大相对误差作为气体流量控制相对误差，以此作为是否达标的判断依据。</p> <p>（4）检出限：启动仪器，按照规定时间预热后，完成仪器初始化。对空白样品按实验方法连续测定 11 次，计算出空白中 F、Cl 测定值的标准偏差 SD，以 3 倍标准偏差作为该方法的检出限。</p> <p>标准偏差 SD 计算公式为：</p> $SD = \sqrt{\frac{\sum (m_i - \bar{m})^2}{n - 1}}$ <p>式中：n——测量次数，本检测方案中 n=11； m_i——元素含量的单次测定值，i = 1 ~ n ； m——元素含量的多次测定的平均值。</p> <p>方法检出限 LOD 计算公式为：</p> <p>LOD = 3 * SD。</p> <p>（5）回收率：启动仪器，按照规定时间预热后，完成仪器初始化。选取 5 组标样（F、Cl 元素浓度为 1.0 mg/L、2.0 mg/L、3.0 mg/L、4.0 mg/L、5.0 mg/L），进离子色谱分析仪测定，建立 F、Cl 的标准曲线。采用样品加标的方式，在空白和样品中加入固定量的 F 和 Cl 标样，按照仪器操作要求进行样品处理、测定，得到加标样品测定元素含量 m_{2X}。</p> <p>每种实验进行 3 次，将单个元素 3 次实验得到的回收率计算平均值，得到仪器的单个元素回收率。不同实验所得 F、Cl 元素的回收率都满足回收率范围要求即可。</p> <p>单个元素的单次实验测量回收率计算公式为：</p> $P_{Xi} = \frac{m_{2X} - m_{1X}}{m_{3X}} \times 100\%$ <p>式中：m_{2X}——加标样品测定含量； m_{1X}——空白/样品测定含量； m_{3X}——加标量； X——元素符号</p> <p>仪器的单个元素回收率计算为：</p> $P_X = \frac{\sum_{i=1}^n P_{Xi}}{n}$ <p>式中：P_{Xi} ——单个元素的单次实验测量回收率； X——元素符号； n——重复测量实验次数，本方案中 n=3。</p> <p>（6）测量重复性：启动仪器，按照规定时间预热后，完成仪器初始化。选取 5 组标样（F、Cl 元素浓度为 1.0 mg/L、2.0 mg/L、3.0 mg/L、4.0 mg/L、</p>
--	---

	<p>5.0 mg/L)，进离子色谱分析仪测定，建立 F、Cl 的标准曲线。</p> <p>按照仪器操作要求，分别称取样品 6 次，按照试验方法测定其中的 F、Cl 的含量，重复性以 <i>RSD</i> 来表示。标准偏差 <i>SD</i> 计算公式为：</p> $SD = \sqrt{\frac{\sum (m_i - \bar{m})^2}{n - 1}}$ <p>式中：n——测量次数，本检测方案中 n=6； m_i——元素含量的单次测定值，$i = 1 \sim n$； \bar{m}——元素含量的多次测定的平均值。</p> <p>仪器的 <i>RSD</i> 计算公式为：</p> $RSD = \frac{SD}{\bar{m}}$ <p>（7）测量稳定性：启动仪器，按照规定时间预热后，完成仪器初始化。选取 5 组标样（F、Cl 元素浓度为 1.0 mg/L、2.0 mg/L、3.0 mg/L、4.0 mg/L、5.0 mg/L），进离子色谱分析仪测定，建立 F、Cl 的标准曲线。</p> <p>按照仪器操作要求，每隔 12 小时测量样品的 F、Cl 元素含量，连续测量 7 天，计算 14 次的相对标准偏差（<i>RSD</i>）即为仪器长期稳定性。</p> <p>（8）机械臂定位偏差：以 X 轴为例，Y 轴与 Z 轴同理。启动仪器，按照规定时间预热后，完成仪器初始化。机械臂移动到某一位置的平均定位偏差 \bar{X}，由 n 次移动某一位置的定位偏差计算得到。计算公式为：</p> $\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \sqrt{(X_i - X_0)^2}$ <p>式中：\bar{X} ——进样针移动到某一位置的平均定位偏差，mm； X_i ——进样针移动到某一位置时 X 轴的实际移动距离，mm； X_0 ——进样针移动到某一位置时 X 轴的理论移动距离，mm； n ——重复测量实验次数，本方案中 n=3。</p> <p>5、全自动高温水解仪由自动进样系统、高温水解系统、自动定容系统和自动控制系统组成。高温水解系统包括燃烧炉模块、气路控制模块和液路控制模块，样品在燃烧炉内裂解、燃烧，燃烧生成的气态产物经水蒸气水解后由载气带入冷凝系统冷却液化，进入收集瓶中被吸收液吸收，吸收液体积由液体流量计精准计算，进入离子色谱仪进行分析检测。</p>
水平	<div> <input type="checkbox"/> 国际先进 <input checked="" type="checkbox"/> 国内先进 </div>
国内外情况 简要说明	<p>目前国内暂无针对全自动高温水解-离子色谱联用仪的校准规范，相关的标准主要有 JJG 823-2014《离子色谱仪》，但由于此检定规程没有高温水解仪燃烧炉控温精度、注射液体积准确度、气体流量准确度、机械臂定位偏差</p>

	等校准参数，因此不适用于全自动高温水解-离子色谱联用仪的校准。				
推荐意见	该规范规定了全自动高温水解-离子色谱联用仪的计量特性，技术先进，同意推荐。				
主要起草单位	(签字、盖公章) 月 日	计量委员会	(盖公章) 月 日	部委 托 支撑 单位	(签字、盖公章) 月 日

填写说明：1. 表中第 2，3，8 行，请在选定的内容上填写 “■” 的符号。

2. 填写制定或修订项目中，若选择修订则必须填写被修订计量技术规范号。