



中华人民共和国国家计量检定规程

JJG 823—1993

离子色谱仪

Ion Chromatograph


1993-06-04 发布

1993-10-01 实施

国家技术监督局 发布

离子色谱仪检定规程

Verification Regulation for
Ion Chromatograph



JJG 823—1993

本检定规程经国家技术监督局于 1993 年 06 月 04 日批准，并自 1993 年 10 月 01 日起施行。

归口单位：国家标准物质研究中心

起草单位：国家标准物质研究中心

本规程技术条文由起草单位负责解释

本规程主要起草人：

杨瑞康 （国家标准物质研究中心）

参加起草人：

史乃捷 （国家标准物质研究中心）

王跃军 （中国水产科学院黄海水产所实验仪器厂）

苏程远 （中国水产科学院黄海水产所实验仪器厂）

目 录

一 概述	(1)
二 技术要求	(1)
三 检定条件	(3)
四 检定项目和检定方法	(3)
五 检定结果的处理	(6)
六 检定周期	(7)
附录 1 检定证书 (背面) 格式	(8)
附录 2 检定结果通知书 (背面) 格式	(9)
附录 3 检定记录格式	(10)
附录 4 校准溶液的配制	(13)

离子色谱仪检定规程

本规程适用于新制造、使用中和修理后，带有抑制型电导检测器的实验室离子色谱仪的检定。其它类型的离子色谱仪可参照本规程和出厂仪器的技术指标进行检定。

一 概 述

典型的实验室离子色谱仪由输液系统、进样装置、色谱柱、检测器和数据处理装置等几部分组成。图1是典型的离子色谱仪组成示意图。

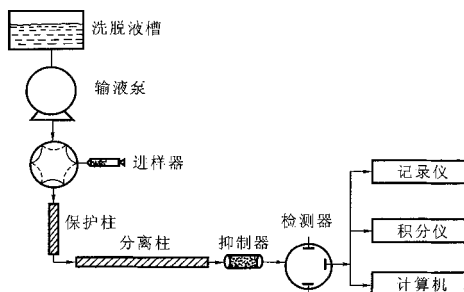


图1 离子色谱仪组成示意图

样品注入到系统进样阀后，随流动相（即洗脱液）经过保护柱进到分离柱中。由于样品中各组分离子对色谱柱固定相的亲合力不同，因而不同种离子被先后洗脱而进入到抑制器中，在抑制器中除去（或降低）洗脱液的本底电导，并增加待测离子的电导响应值，最后进入电导池，并按先后次序得到各待测离子的电导率。该电导率在低浓度下与待测离子的浓度成正比。以待测组分的保留时间定性，以峰高或峰面积定量进行样品分析。

二 技术要求

1 外观

1.1 仪器应具备下列标志：名称、型号、制造厂名、出厂日期、系列号（或编号）等。

1.2 仪器的各功能部件（量程、输出旋钮、按键、开关和指示灯等）均能正常工作，各紧固件应无松动。

1.3 仪器应标明所使用的电源、电压和频率。电源线、信号电缆等插头、接头应与插座紧密配合。

2 输液系统

- 2.1 系统在允许压力范围内应无泄漏（一般控制的允许压力为 5 MPa）。
- 2.2 泵流量设定误差（ S_S ）和泵流量程定性误差（ S_R ）应不超过表 1 要求。

表 1 S_S 和 S_R

流量设定值 / (ml/min)	0.5	1.0	2.0	3.0
测定次数 (n)	3	3	3	3
收集时间/min	25	15	10	10
S_S	± 5%	± 4%	± 3%	± 2%
S_R	± 3%	± 2%	± 2%	± 2%

3 柱恒温箱温度控制

温度设定值误差（ ΔT ）和控温稳定性误差（ T_C ）应不超过表 2 的要求。

表 2 ΔT 和 T_C

控温设定值/℃	20	35
测量次数 (n)	7	7
ΔT /℃	± 3	± 3
T_C /℃	± 2	± 2

4 基线稳定性

- 4.1 * 基线噪声：不大于 1.5% FS。
- 4.2 * 基线漂移：不超过 ± 3.0% FS。
- 5 * 最小检出浓度：不大于表 3 所列要求。

表 3 检测离子检出浓度

检测离子	Cl^-	NO_3^-	Na^+	Ca^{2+}
检出浓度 / ($\mu g/g$)	≤ 0.005	≤ 0.05	≤ 0.05	≤ 0.10

6 线性范围和相关系数

- 6.1 * 线性范围： SO_4^{2-} 、 Na^+ 和 Ca^{2+} 均不小于 10^2 。
- 6.2 * 线性相关系数： SO_4^{2-} 、 Na^+ 和 Ca^{2+} 均不小于 0.995。

7 重复性误差

- 7.1 保留时间重复性误差： NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 和 Ca^{2+} 均小于等于 1.5%。
- 7.2 定量重复性误差： NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 和 Ca^{2+} 均小于等于 5.0%。

8 分离能力

* 检定项目中凡带 * 的项目为必检项目。

8.1 分离度 (R_s): 下列各组分离离子的 R_s 应分别不小于 1.2, $F^-—Cl^-$, $NO_3^-—SO_4^{2-}$, $Mg^{2+}—Ca^{2+}$ 和 $NH_4^+—K^+$ 。

8.2 洗脱时间:

F^- , Cl^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , Br^- , NO_3^- 和 SO_4^{2-} 均不大于 18 min

Li^+ , Na^+ , NH_4^+ 和 K^+ 均不大于 15 min

Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 均不大于 12 min

三 检定条件

9 环境条件

9.1 仪器应置于无剧烈振动和电磁干扰, 无易燃、易爆和腐蚀性气体的洁净实验室内的平稳工作台上。

9.2 工作室应通风良好, 相对湿度低于 85%, 工作温度为 10~30℃, 8 h 工作时间内温度波动不超过 ± 3 ℃。

10 电源要求

10.1 电源电压: $(220 \pm \frac{22}{33})V$ 。

10.2 电源频率: $(50 \pm 1)Hz$ 。

11 仪器设备和校准溶液

11.1 分析天平: 最大称量 200 g, 最小分度 0.1 mg, 经检定合格。

11.2 电热恒温箱: $(200 \pm 2)^\circ C$ 。

11.3 温度计: 0~50℃, 最小分度值 0.5℃。

11.4 秒表: 分度值不大于 0.1 s, 经检定合格。

11.5 移液管: 0.5, 1, 2, 5 ml 和 10 ml 各若干个, 经标定。

11.6 容量瓶: 25, 50, 100, 250 ml 和 500 ml 各若干个, 经标定。

11.7 纯水: 电导率不大于 $10^{-6} S/cm$ 。

11.8 校准溶液和试剂: 详见附录 4。

四 检定项目和检定方法

12 外观检查

按 1.1~1.3 款要求逐项进行外观检查。

13 系统的无泄漏检查

将仪器的输液系统、进样阀、色谱柱和检测器连接好, 以纯水作为流动相, 按说明书启动仪器, 在允许的压力范围内, 待压力平衡后保持 5 min, 用吸水纸检查管路各接头处应无湿迹。

14 流量设定值误差和流量稳定性误差检定

在 13 条检查已确定无泄漏的条件下, 按表 1 分别设定流量和收集排出液时间。使

泵运转 5 min 后, 在流动相泵的排出口用已称量过的容量瓶收集洗脱液, 用秒表计时, 分别称重。每种流量重复测定 3 次, 算平均值作为流量测定值, 按式 (1) 计算流量测定值, 按式 (2) 和式 (3) 计算流量设定误差和流量稳定性误差。

$$F_m = \frac{w_2 - w_1}{\rho_t \cdot t}$$

$$S_s = [(\bar{F} - F_s) / F_s] \times 100\% \quad (1)$$

$$S_R = [(F_{\max} - F_{\min}) / \bar{F}] \times 100\% \quad (2)$$

式中: F_m ——流量测定值, ml/min;

w_2 ——容量瓶和流动相重量, g;

w_1 ——容量瓶重量, g;

ρ_t ——实验温度下流动相密度, g/cm³;

t ——收集流动相时间, min;

\bar{F} ——用一种流量 3 次测定值的算术平均值, ml/min;

F_s ——流量设定值, ml/min;

F_{\max} ——同一组测量中流量最大值, ml/min;

F_{\min} ——同一组测量中流量最小值, ml/min。

15 柱恒温箱温度设定值误差 (ΔT) 和控温稳定性误差 (T_C) (无柱箱恒温仪器不检此项) 检定

将温度计插入柱箱, 并设法固定, 或将热电偶固定在柱箱中央 (冷端在室温下), 引线接到温度测量仪表上, 关好柱箱门。选取较低可控温度 (20 ℃) 和较高可控温度 (35 ℃) 2 点作为控温设定值。按仪器操作说明书步骤开始升温, 待设定值温度稳定后, 记下温度表上的实测指示值, 以后每隔 10 min 重复记录 1 次, 共计 7 次, 求出测定值的算术平均值。则设定值误差和控温稳定性误差可表示为式 (3) 和式 (4)。

$$\Delta T = \bar{T} - T_s \quad (3)$$

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

式中: \bar{T} ——实测温度的算术平均值, ℃;

T_s ——控温的设定值, ℃;

T_{\max} ——同一组测量中的最高温度值, ℃;

T_{\min} ——同一组测量中的最低温度值, ℃。

16 * 基线噪声和基线漂移检定

调节仪器和记录仪灵敏度, 使浓度为 0.5 μg/g 的 Cl⁻ 校准液峰高达满刻度时, 以洗脱液为流动相, 流速取 2.0 ml/min, 线速取 10 mm/min, 待基线稳定后, 记录不少于 30 min 的基线。

不少于 30 min 的基线波动最大幅度为基线噪声。

基线起始点引出的水平线与基线的最高点 (或最低点) 的垂直距离为基线漂移。

17 * 最小检出浓度检定

提高记录仪灵敏度到有明显的噪声, 选取合适的检测离子浓度 (Cl⁻——

0.05 $\mu\text{g/g}$; Na^+ ——0.5 $\mu\text{g/g}$; Ca^{2+} ——1.0 $\mu\text{g/g}$) 进样测定其峰高, 则待测离子的最小检出浓度可按式 (5) 计算:

$$C_{\min} = C_s (2H_N/H) \quad (5)$$

式中: C_{\min} ——最小检出浓度, $\mu\text{g/g}$;

C_s ——检测离子浓度, $\mu\text{g/g}$;

H ——检测离子峰高, mm ;

H_N ——基线噪声, mm 。

18 线性范围和相关系数检定

18.1 线性范围

待基线稳定后, 以最小检出浓度 5 倍作为起始浓度 (C_1) 起, 按 2~4 倍依次递增进样浓度测定响应电导率。绘制出响应值—浓度曲线。以低浓度直线段作外推响应直线, 在外推响应直线上任取一点 K 作垂线交于横坐标 E , 在垂线上取一点 K' , 使 $K'E = 0.95KE$ 。在外推响应直线与横坐标的交点 A 和 K' 作 95% 响应直线, 该直线与实际响应曲线交点所对应的浓度即为线性范围最高浓度 C_h 。

线性范围以 C_h/C_1 表示。如图 2 所示。

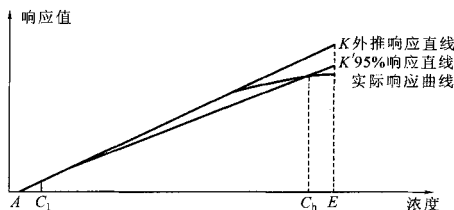


图 2

18.2 相关系数

由 18.1 线性范围内所得的 SO_4^{2-} 、 Na^+ 和 Ca^{2+} 的浓度与响应值, 按式 (6) 计算所检离子的相关系数 (γ)。

$$\gamma = \frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})(H_i - \bar{H})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2 \cdot \sum_{i=1}^n (H_i - \bar{H})^2}} \quad (6)$$

式中: C_i ——第 i 种溶液的浓度, $\mu\text{g/g}$;

\bar{C} ——某个离子的算术平均浓度, $\mu\text{g/g}$;

H_i ——第 i 种溶液的峰高;

\bar{H} ——某个离子浓度的算术平均峰高;

n ——某个离子浓度的个数。

19 保留时间和定量重复性误差检定

19.1 * 保留时间重复性误差

任意选定一种检测离子，连续进样测定保留时间 5 次，按式 (7) 计算其相对标准偏差作为保留时间的重复性误差。

$$RSD_{\text{保留}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (T_i - \bar{T})^2}{n-1}} \times \frac{1}{\bar{T}} \times 100\% \quad (7)$$

式中： T_i ——某离子第 i 次测量的保留时间，min

\bar{T} ——某离子保留时间算术平均值，min；

n ——保留时间重复测量次数；

i ——测量序号。

19.2 * 定量重复性误差

测定离子 SO_4^{2-} 、 Na^+ 和 Ca^{2+} ，每种各连续进样测定 6 次，按式 (8) 分别计算它们的相对标准偏差作为每个离子的定量重复性误差。

$$RSD_{\text{定量}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (H_i - \bar{H})^2}{n-1}} \times \frac{1}{\bar{H}} \times 100\% \quad (8)$$

式中： H_i ——某离子第 i 次测量的峰高（或峰面积）；

\bar{H} ——某离子测量结果的算术平均值；

n ——某离子重复测量次数；

i ——测量序号。

20 分离能力检定

20.1 * 分离度

分别测定 $\text{F}^- - \text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+ - \text{K}^+$ 和 $\text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$ 各组校准液色谱图的离子峰的保留时间和基线宽度，按式 (9) 计算分离度 (R_s)。

$$R_s = \frac{2(t_{n+1} - t_n)}{w_{n+1} + w_n} \quad (9)$$

式中： t_{n+1} 、 t_n ——相邻两组分的保留时间；

w_{n+1} 、 w_n ——相邻两组分的基线宽度。

20.2 洗脱时间

由 20.1 测得的各组校准液色谱图所标明的保留时间即可知道各组离子的洗脱时间。

五 检定结果的处理

21 检定项目中凡带 * 的项目为必检项目，必检项目中全部合格者发给检定合格证书。

必检项目中有不合格者，则被定为不合格仪器，未达到检定技术指标的不合格仪器，发给检定结果通知书，并注明不合格项目。

六 检 定 周 期

22 实验室离子色谱仪的检定周期暂定为 2 年。若仪器经重大修理，更换部件或对仪器性能有怀疑时，应随时进行检定。

附录 1

检定证书（背面）格式

检定结果

一、外观：_____

二、输液系统： 允许压力范围 _____

流量设定值误差 _____

流量稳定性误差 _____

三、柱控温箱： 温度设定值误差 _____

控温稳定性误差 _____

四、*基线稳定性： 基线噪声 _____

基线漂移 _____

五、*最小检出浓度： _____

检测离子				
最小检出浓度 ($\mu\text{g/g}$)				

六、*线性范围和线性相关系数： _____

检测离子				
线性范围				
相关系数				

七、重复性误差： _____

检测离子				
$RSD_{\text{保留}}$				
$RSD_{\text{定量}}$				

八、分离能力： _____

分离离子	$\text{F}^- - \text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^- - \text{SO}_4^{2-}$	$\text{NH}_4^+ - \text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$
分离度				
洗脱时间/min				

九、结论与建议： _____

附录 2

检定结果通知书（背面）格式

检 定 结 果

下述几项技术指标未达到检定规程要求：

检定项目	规程技术指标	实检结果
_____	_____	_____。
_____	_____	_____。
_____	_____	_____。
_____	_____	_____。

建议：_____

附录 3

检定记录格式

实验室离子色谱仪检定记录

年 月 日

送检单位				室温	
仪器型号	输液泵			湿度	
	记录仪				
制造厂名				检定员	
出厂编号				核验员	
检定日期				证书编号	

1 外观 _____

2 输液系统

泄漏检查	流动相		压力/MPa			
	流速/(ml/min)		平衡时间/min			
流量设定值 F_S / (ml/min)	$F_{S1} = t_1 =$		$F_{S2} = t_2 =$		$F_{S3} = t_3 =$	
收集容量瓶重 w_1 /g						
瓶 + 收集液重 w_2 /g						
流量测定值 F_M / (ml/min)						
测定平均值 \bar{F} / (ml/min)						
流量设定值误差 S_s						
流量稳定性误差 S_n						

3 柱恒温箱的温度控制

温度设定值 T_{S1} / °C								
实测值 / °C	序号	1	2	3	4	5	6	7
	读数							
温度设定值误差 ΔT_1								

4 基线稳定性

洗脱液		FS Cl ⁻ 浓度/ 10^{-6}	
记录时间/min		噪声/(%FS)	漂移/(%FS)

5 最小检出浓度

基线噪声 H_N /mm					
检测离子					
检测离子浓度/($\mu\text{g/g}$)					
峰高/mm					
最小检出浓度/($\mu\text{g/g}$)					

6 保留时间和定量的重复性

检测离子					
浓度/($\mu\text{g/g}$)					
保留时间/min	1				
	2				
	3				
	4				
	5				
	平均				
$RSD_{\text{保留}}/(\%)$					
峰高 (或峰面积)	1				
	2				
	3				
	4				
	5				
	平均				
$RSD_{\text{定量}}/(\%)$					

7 线性范围和线性相关系数

检测离子					
浓度/($\mu\text{g/g}$)					
峰高 (或峰面积)					
线性范围					
相关系数					
检测离子					
浓度/($\mu\text{g/g}$)					
峰高 (或峰面积)					
线性范围					
相关系数					

8 分离能力

8.1 洗脱时间

洗脱离子名称	洗脱时间/min

8.2 分离度

t_R	t_{R+1}	ω_R	ω_{R+1}	R_s

附录 4

校准溶液的配制

1 配制主要试剂及其纯度

名称 (分子式)	级别	名称 (分子式)	级别
氟化钠 (NaF)	一级	氧化镁 (MgO)	基准
氯化铵 (NH ₄ Cl)	一级	无水碳酸钠 (Na ₂ CO ₃)	一级
亚硝酸钠 (NaNO ₂)	一级	碳酸氢钠 (NaHCO ₃)	一级
磷酸二氢钾 (KH ₂ PO ₄)	PH 基准	硫酸 (H ₂ SO ₄)	一级
溴化钠 (NaBr)	一级	盐酸 (HCl)	一级
硝酸钾 (KNO ₃)	一级	乙二胺 (NH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH ₂)	二级
无水硫酸钠 (Na ₂ SO ₄)	光谱纯	硝酸 (HNO ₃)	一级
碳酸钙 (CaCO ₃)	一级或 4N	柠檬酸	二级

2 设备和器材

名称	规格	数量	名称	规格	数量
分析天平	200g 0.1 mg	1	移液管	25 ml (无分度)	1
电热箱	(200 ± 2) °C	1	移液管	10 ml (无分度)	1
保干器	φ20cm	1	移液管	5 ml (无分度)	2
烧杯	50 ml	5	移液管	10 ml (刻度)	2
烧杯	100 ml	5	移液管	5 ml (刻度)	2
烧杯	250 ml	若干	移液管	2 ml (刻度)	4
容量瓶	1 000 ml	2	移液管	1 ml (刻度)	2
容量瓶	500 ml	2	移液管	0.5 ml (刻度)	2
容量瓶	250 ml	4	量筒	250 ml	2
容量瓶	100 ml	10	量筒	100 ml	2
容量瓶	50 ml	5	量筒	25 ml	2
容量瓶	25 ml	5	移液瓶	20 ml	10

3 配制方法

3.1 校准液配制

在感量为 0.1 mg 的分析天平上准确称取各种恒重并经含量标定的试剂, 配制约 1 mg/g 的 F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, PO₄³⁻, Br⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ 和 NH₄⁺ 的储备液, 使用时再由储备液用容量法配制成所需的校准液, 贮存于聚乙烯瓶中。

具体步骤如下:

先配制检定用较高浓度的校准液, 如 C₁:

F⁻ Cl⁻ NO₂⁻ H₃PO₄⁻ Br⁻ NO₃⁻ SO₄²⁻ NaHCO₃ - Na₂CO₃

50 10 20 45 30 30 20 (μg/ml) 由柱子型号确定。

然后由 C₁ 或 C₁ 逐级稀释之, 即

取 25 ml C_1 到 50 ml 容量瓶中，加 1 ml 25 倍浓的洗脱液后用水稀释到刻度得

$$C_2 = \frac{C_1}{2};$$

取 25 ml C_1 到 100 ml 容量瓶中，加 3 ml 25 倍浓的洗脱液后用水稀释到刻度得

$$C_3 = \frac{C_1}{4};$$

取 10 ml C_2 到 50 ml 容量瓶中，加 1.6 ml 25 倍浓的洗脱液后用水稀释到刻度得

$$C_4 = \frac{C_1}{20};$$

取 10 ml C_4 到 50 ml 容量瓶中，加 1.6 ml 25 倍浓的洗脱液后用水稀释到刻度得

$$C_5 = \frac{C_1}{100};$$

取 7 ml C_4 到 50 ml 容量瓶中，加 1.86 ml 25 倍浓的洗脱液后用水稀释到刻度得

$$C_6 = \frac{C_1}{143};$$

取 5 ml C_4 到 50 ml 容量瓶中，加 1.92 ml 25 倍浓的洗脱液后用水稀释到刻度得

$$C_7 = \frac{C_1}{200}。$$

3.2 洗脱液配制

0.30 mol/L NaHCO_3 储备液：在感量为 0.1 mg 的分析天平上称取 6.3 g NaHCO_3 到小烧杯中，用纯水溶解后定量转移到 250 ml 容量瓶中，用纯水稀释到容量瓶刻度后摇匀。

0.24 mol/L Na_2CO_3 储备液：在感量为 0.1 mg 的分析天平上称取 6.36 g Na_2CO_3 到小烧杯中，用纯水溶解后定量转移到 250 ml 容量瓶中，用纯水稀释到容量瓶刻度后摇匀。

实际使用的洗脱液配制使用上述两种储备液在使用当天配制，配制后用 0.3μ 的微孔滤膜过滤后进行脱气，立即使用。

对于阳离子的分析，其测定离子校准液和洗脱液参照阴离子配制。