JJF（有色金属）019-2023

烷基汞分析仪校准规范

(编制说明)

审定稿

2024-11

烷基汞分析仪校准规范

编制组

主编单位：西安汉唐分析检测有限公司公司

# 一、工作简况

## 1.立项目的

汞是一种剧毒易致癌物质，在自然界主要以无机汞、有机汞、元素汞三种化学形态存在，无机汞在迁移转化过程中通过生物作用生成相应的烷基汞。甲基汞化合物具有致癌性，且乙基汞化合物具有强毒性，广泛存在于大气环境、水环境及土壤环境中。

目前，国家生态环境部发布水质烷基汞分析新标准——《水质 烷基汞的测定 吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法》（HJ 977-2018）普遍被环保、污水处理厂、海关等机构采用，有色金属行业中烷基汞分析仪用于检测有色金属冶金厂含汞废水、贵金属回收加工含汞废水、土壤中的烷基汞（甲基汞和乙基汞），在此背景下，烷基汞分析仪也成为了检测实验室的首选。

烷基汞分析仪是将液体中的烷基汞进行吹扫并通过捕集阱富集，然后对捕集阱进行快速加热，烷基汞被解析随载气进入气相色谱进行分离和高温裂解还原，后通过冷原子荧光检测器，检测烷基汞的含量。近几年，采购烷基汞仪器台数大幅增长，随着其他相关标准的陆续实施，烷基汞的检测分析仪器市场迎来更多的需求。

国内针对烷基汞分析仪的计量标准却仍处于空白状态，缺少相应的国家或行业烷基汞分析仪计量检定规程、规范及标准，仅北京、贵州发布了相应的地方校准规范，其中计量特性不完全适应相应检测标准，并且地方校准规范受制于地方限制，不能普遍适用于有色金属检测行业。其余地方只能参照JJG 548-2018《测汞仪》检定规程、JJG 700-2016 《气相色谱仪》检定规程等对设备进行校准。但是，无论是仪器原理、适用范围，还是分析过程中涉及的标准物质等检测条件，烷基汞分析仪均与上述规程具有较大差异。

所提出的《烷基汞分析仪校准规范》的制定，能够满足有色金属产业环境检测使用的烷基汞分析仪溯源需求，为环境中烷基汞分析质量提供计量保证。

## 2.任务来源

根据工业和信息化部《关于印发2022年行业计量技术规范制修订计划的通知》（工厅科［2023］476号）文的要求，行业计量技术规范《烷基汞分析仪校准规范》由西安汉唐分析检测有限公司负责起草。该项目计划编号为JJF（有色金属）019-2023，按计划要求，本计量规范应于2024年完成。

## 3.项目编制组单位简况

### 3.1编制组成员单位

本规范的编制组单位为：西安汉唐分析检测有限公司、西南铝业（集团）有限责任公司、国标（北京）检验认证有限公司、新疆湘润新材料科技有限公司、陕西天成航空材料股份有限公司。

### 3.2 主编单位简介

西安汉唐分析检测有限公司是西北有色金属研究院(集团)控股子公司，属国有企业，主要从事有色产品的检测、可靠性评价、失效分析、质量评估、腐蚀性能及表面测试与表征、规范起草、检测方法的开发、标物的研制、设备的计量校准等。

公司于1985年被陕西省质监局授权为陕西省有色金属产品质量监督检验站。1987年被中国有色金属工业总公司授权为西北质量监督检验中心，先后被国家质检总局确定为钛及钛合金、铜及铜合金管材生产许可证检验工作实施单位；公司通过CNAS、CMA、国防DiLAC等认证认可，是陕西省有色金属材料分析检测与评价中心、陕西省稀有金属材料安全评估和失效分析中心、工业（稀有金属）产品质量和技术评价实验室、陕西省核工业用金属材料检测与评价服务平台挂靠单位。公司是国内最早从事有色金属材料及其产品分析检验检测与评价研究的专业机构之一，技术装备水平国内一流、国际先进，在我省优势产业稀有金属材料领域的检测能力和水平处于领先地位；先后承担了国家、省市多项重大课题，目前已建成国内唯一的核电堆芯材料分析检测平台、多层金属复合材料测试和评价平台、钛及钛合金专业检测平台。

近10年起草有色金属国家/行业规范共80余项、发表论文120余篇、授权专利30余项。先后荣获中国有色金属工业一等奖、二等奖20余次。

该单位主要负责本规范的起草工作，成立编制组并根据委员会的工作安排组织编制组成员单位开展相关校准工作，组织各单位对规范的《征求意见稿》、《预审稿》及《送审稿》进行认真的讨论，并就提出的意见和建议进行反馈和修改，在编制组中发挥了主要带头作用。

3.3成员单位简介

3.3.1 西南铝业（集团）有限责任公司

西南铝业（集团）有限责任公司（简称西南铝）位于重庆市九龙坡区西彭镇，前身为冶金部112厂、西南铝加工厂，始建于1965年7月，2000年12月改制成立有限责任公司，是我国为生产重点项目、航空航天所需大规格、新品种、高质量铝及铝合金材料而建设的大型企业。经过50多年的建设发展,西南铝已成为我国综合实力最强的特大型铝加工企业之一,是我国航空航天和重点项目材料研发保障、高精尖铝材研发生产和出口的“核心基地”。现隶属于中国铝业集团有限公司。西南铝培养了中国工程院院士1人、两江学者1人、国家级技能大师1人、享受国务院政府特殊津贴专家30余人，建有院士工作站，拥有国家级企业技术中心，技术研发实力国内领先。率先开发出以地铁车辆用铝型材、易拉罐用铝板材、印刷用铝版基等为代表的大量高品质新型铝合金材料以及全铝家居系列产品，“西南铝”驰名商标已成为具有国际影响力的中国铝加工品牌。

3.3.2 国标（北京）检验认证有限公司

标准（北京）检验认证有限公司（简称标准公司，英文简称GTC），是中国的第三方检验认证服务机构，致力于为客户提供一站式质量保障服务。公司前身为北京有色金属研究总院分析测试技术研究所，同时运行管理着“地区有色金属质量监督检验中心”和“地区有色金属及电子材料分析测试中心”，分别由原地区质量技术监督局于1985年批准建立和原地区科委于1983年批准建立。 标准公司通过ISO 17025实验室地区认可(CNAS)、中国计量认证(CMA)、实验室审查认可（CAL）、培训机构资质认证（NTC）等，是地区工业与信息化部挂牌“有色金属标准样品研制单位（YSRK 07-2014）”、 “多晶硅行业准入检测测评实验室”、“工业(有色金属及半导体材料)产品质量控制及评价实验室”；中国有色金属工业协会认定的“有色金属失效分析行业实验室”；中关村高新技术企业园区挂牌的开放实验室；“航天器材料质量机构”；中国船级社检测和试验机构；同时是中国有色金属学会理化检验学术、中国稀土学会理化检验的主任委员单位。 标准公司主营业务涉及第三方检测服务，分析测试仪器装备及配件的研制和销售、标准物质/样品、无损检测设备检定、分析检测人员培训、实验室规划设计、特种功能材料研发与生产等领域。公司是中国第三方金属检测的成员之一者，主要从事有色金属、黑色金属、矿物材料、建筑材料、环境样品等的分析检测服务；服务项目包括化学成分成分、组织结构分析、物理性能测试、力学性能测试、无损探伤检测等。

该单位积极参加编制工作，开展相关的验证试验，提供修改意见。

3.3.3新疆湘润新材料科技有限公司

新疆湘润新材料科技有限公司于2016年07月08日成立，主要从事金属材料及制品的生产、销售、技术咨询、技术服务；货物与技术的进出口业务；经过多年专业水平和成熟技术积累，目前在有色金属行业具有很大影响力。

该单位积极参加编制工作，提供修改意见。

3.3.4陕西天成航空材料股份有限公司

陕西天成航空材料有限公司天成航材成立于2007年，是专业从事钛合金材料研发、生产的高新技术企业。公司于2008年投产，目前拥有自主知识产权及各项成果100余项，研发人员占比15%，累计研发投入上亿元，是国内较早涉足钛合金产业的技术队伍之一。公司致力于通过先进材料的开发及应用推动航空航天事业的进步与发展，先后获得航天特种工艺Nadcap无损检测认证及AS9100D、ISO13485、ISO14001、ISO45001等资质认证。该单位积极参加编制工作，提供修改意见。

3.4各单位分工情况

3.4.1　编制组依据各单位情况，对整个规范的起草进行了分工。西安汉唐分析检测有限公司负责资料的调研、收集，完成分析方法研究工作，撰写标准文稿、编制说明和研究报告。西南铝业（集团）有限责任公司、国标（北京）检验认证有限公司、新疆湘润新材料科技有限公司、陕西天成航空材料股份有限公司对规范内容提出具体修改意见，提供对规范方法的验证工作及完成相应验证报告，并对标准文稿等提出相应修改意见，分工见表1。

表1 各单位分工表

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 单位 | 人员 | 职称 | 工作分工 |
| 西安汉唐分析检测有限公司 | 贾梦琳 | 工程师 | 规范起草编制，试验方案编订，实验数据分析，编制说明的撰写工作，会议纪要整理及规范的完善。 |
| 西安汉唐分析检测有限公司 | 姜山  曹磊 | 助理工程师 | 规范实验数据分析及讨论，内容审阅并提出修改意见，会议纪要整理。 |
| 西南铝业（集团）有限责任公司 |  |  | 内容审阅并提出修改意见 |
| 国标（北京）检验认证有限公司 |  |  | 内容审阅并提出修改意见，规范二验工作 |
| 新疆湘润新材料科技有限公司 |  |  | 内容审阅并提出修改意见，规范二验 |
| 陕西天成航空材料股份有限公司 |  |  | 实验方案讨论，内容审阅并提出修改意见 |

### 4.主要工作过程

西安汉唐分析检测有限公司于2023年6月接到有色金属行业计量技术委员会转发的下达的制定任务后，成立了计量规范编制组，对计量技术规范编写工作进行了部署和分工，制定了本规范的制定原则及工作计划。本项目主要工作过程经过了以下几个阶段：

1）2023年8月成立了计量规范编制组，明确了编制组成员各自的工作内容和任务。

2）2023年9月～2023年12月，编制组成员对《烷基汞分析仪校准规范》中的计量特性及校准方法进行了讨论，确定了校准项目和方法，在2023年12月形成了计量规范讨论稿。

3）2024年4月23日，在长沙召开有色金属计量技术规范研讨会，会上对《烷基汞分析仪校准规范-讨论稿》进行了讨论，会上有来自不同单位的计量委员会委员、专家、代表就《烷基汞分析仪校准规范-讨论稿》提出了修改建议和意见，会议纪要见表1。同时，会上确定了项目的参编单位及一验、二验单位，明确了各项工作时间进度要求，具体内容见表2。

表1有色金属计量技术规范研讨会会议纪要

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 标准章条  编号 | 意见内容 | 提出单位及提出人  （可简写） | 处理意见 |
|  | 5.2.4 | “分析天平”改为“电子天平” | 东北轻合金有限责任公司 | 采纳 |
|  | 6.3 | 公式（4）、（5）格式需要修改 | 东北轻合金有限责任公司 | 采纳 |
|  | 附录C | 缺少测量线性 | 国家有色金属质量监督检验中心 | 增加“4.测量线性” |

表2 《烷基汞分析仪校准规范-讨论稿》工作安排

|  |  |
| --- | --- |
| 拟参与编制单位 | 国标（北京）检验认证有限公司、西南铝业（集团）有限责任公司 |
| 一验单位 | 西南铝业（集团）有限责任公司 |
| 二验单位 | 国标（北京）检验认证有限公司 |
| 时间节点安排 | 2024年9月完成试验验证 |

4）2024年8月21日在青岛举行有色金属计量技术规范研讨会，会上对《烷基汞分析仪校准规范》进行了预审，会上有来自不同单位的计量委员会委员、专家、代表对《烷基汞分析仪校准规范》提出了修改建议和意见，会议纪要见表3。修改后形成《烷基汞分析仪校准规范-征求意见稿》，向社会广泛征求意见。

表3 有色金属计量技术规范研讨会会议纪要（预审稿）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 标准章条编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 |
|  | 3 | 修改烷基汞分析仪用途，体现有色金属产业中的用途 | 国标（北京）检验认证有限公司 | 采纳 |
|  | 5.2.4 | 修改移液器计量性能要求 | 国标（北京）检验认证有限公司 | 采纳 |
|  | 6.1 | 增加校准项目 | 国标（北京）检验认证有限公司 | 采纳 |

# 二、编制原则和依据

## （一）编制原则

本规范是以JJF 1071-2010《国家计量校准规范编写规则》、JJF 1001-2011《通用计量术语及定义》和JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》为基础性系列规范进行编写。

参考了JJG 548-2018《测汞仪》、JJG 700-2016《气相色谱仪》、HJ 977-2018《水质 烷基汞的测定 吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法》相关内容。

## （二）确定主要内容

### 1范围

本规范适用于烷基汞分析仪的校准。该设备用于检测有色金属冶金厂含汞废水、贵金属回收加工含汞废水、土壤中的烷基汞（甲基汞和乙基汞）。

### 2 引用文件

### HJ 977-2018《水质 烷基汞的测定 吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法》

### 3 概述

本部分介绍了烷基汞分析仪的结构等内容：有色金属行业中烷基汞分析仪用于检测有色金属冶金厂含汞废水、贵金属回收加工含汞废水、土壤中的烷基汞（甲基汞和乙基汞）。仪器主要由气路单元、进样单元、吹扫捕集单元、分离裂解单元、检测单元和数据处理单元组成。

烷基汞分析仪是将液体中的烷基汞进行吹扫并通过捕集阱富集，然后对捕集阱进行快速加热，烷基汞被解析随载气进入气相色谱进行分离和高温裂解还原，后通过冷原子荧光检测器，检测烷基汞的含量。

### 4计量特性

根据实际使用情况，并与设备生厂商、设备使用单位沟通，确定了烷基汞分析仪的计量特性有：线性误差、检出限、测量线性、重复性、分离度。计量特性见表1。

表1 计量特性

|  |  |
| --- | --- |
| 计量性能 | 计量性能指标 |
| 线性误差 | ±15% |
| 甲基汞检出限 | ≤0.9 pg |
| 乙基汞检出限 | ≤0.9 pg |
| 测量线性 | ≥0.996 |
| 重复性 | ≤5% |
| 分离度 | ＞1.5 |

### 5 校准条件

5.1 环境条件

参照JJG 548-2018《测汞仪》检定规程、JJG 700-2016 《气相色谱仪》检定规程，环境温度确定为（20±5）℃，相对湿度：不大于80%。

5.2 测量标准

测量标准的技术要求应符合正文中5.2.1~5.2.6的规定。

测量标准及其他设备包括甲基汞、乙基汞标准物质、容量瓶、单标线吸量管、移液器、电子天平、试剂。

### 6 校准项目和校准方法

校准项目包含线性误差、测量线性、检出限、重复性、分离度以及具体的校准方法。

6.1线性误差

仪器的线性误差反映了实测曲线与理想直线之间的偏差，是衡量仪器性能的一个重要指标，线性误差的存在意味着仪器在测量过程中，其输出与输入之间的关系并非完全线性，这可能会导致测量结果的偏差，尤其是在需要高精度测量的应用场景中，这种偏差可能会对结果产生显著影响。对于设备的使用者而言，仪器的线性误差特性有助于正确使用和校准仪器，从而获得更准确的测量结果。‌

线性误差的校准主要参照了JJG 548-2018《测汞仪》第6.3.3线性误差的校准方法，技术要求则参照了第4章计量特性对冷原子荧光测汞仪的计量要求，确定其技术要求为±15%。

6.2 测量线性

仪器的测量线性反映了测量仪器在整个量程范围内性能的一致性，如果线性度良好，说明仪器的输出与输入之间保持着良好的比例关系，从而能够提供准确的测量结果。

测量线性的技术要求主要参考了HJ 977-2018《水质 烷基汞的测定 吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法》11.2中曲线相关系数≥996。

6.3 检出限

检出限的校准主要参照了JJG 548-2018《测汞仪》第6.3.4的校准方法，并参考了HJ 977-2018《水质 烷基汞的测定 吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法》中提及“当取样体积为45mL时，甲基汞、乙基汞的方法检出限均为0.02ng/L”，换算成质量表达为甲基汞、乙基汞检出限≤0.9pg。

6.4 分离度

在2024年8月21日在青岛举行有色金属计量技术规范研讨会，专家产生了激烈的讨论，最终根据专家意见，由于该仪器前端是气相色谱仪的功能，对样品起到了分离作用，而对于色谱仪来说，其载气流速以及分离度对测量结果起到重要作业，但仪器本身外置流量计且没有出气口用于测量载气流速，故排除对流量的校准。同时，由于仪器测量的是甲基汞乙基汞混合标准物质，为了更好的反应仪器的性能，增加了分离度的校准项目。

分离度‌是指相邻两组份色谱峰保留值之差与两个组份色谱峰低宽度总和之半的比值。分离度的计算和使用对于确保分析结果的准确性和可靠性至关重要，根据与仪器厂商沟通，以及相关文献记载，分离度至少应大于1.5，以确保两个相邻峰能够被清晰地识别和定量，故确定了分离度的技术要求及计算方法。‌

### 7 校准结果表达

根据实验室环境要求、校准项目校准结果、测量不确定度评定结果等，按照JJF 1071-2010推荐的校准报告格式，出具校准证书。

### 8 复校时间间隔

可根据实际使用情况自主决定，建议复校时间间隔为1年。在相邻两次校准期间，如果对仪器的检测数据有怀疑或仪器更换主要部件及维修后应对仪器重新校准。

### 9附录

本规范设置了5个附录，便于校准时参考和规范化。

附录A试剂和标准溶液配制方法

附录B 校准原始记录参考格式

附录C 校准证书内页参考格式

附录D 线性误差不确定度评定示例

附录E 检出限不确定度评定示例

# 三、实践检测情况

国标（北京）检验认证有限公司、西南铝业（集团）有限责任公司根据本规范的校准项目对烷基汞分析仪进行了全计量特性的校准，内容详见校准报告。

# 四、规范水平分析

目前，国家和各省检定规程和校准规范中，类似的校准规范据查，目前北京、贵州存在发布的地方《烷基汞分析仪校准规范》，本次起草的校准规范计量特性根据检测标准制定，并增加了“测量线性”，并且对检出限的技术要求进行了修订，能够更好的适应检测标准的要求。

目前国外没有相关技术规范，本规范的制定填补了有色金属行业烷基汞分析仪的校准空白。

# 五、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

本规范所引用的规程、规范及标准均为我国现行有效的计量规程及规范，是本规范的一部分，引用这些文件后，使本规范的要求与现行的相关法律、法规、规章及相关规程规范的关系不矛盾、不冲突，相互关系协调。

# 六、规范中涉及的专利或知识产权说明

无。

# 七、重大分歧意见的处理经过和依据

无。

# 八、规范作为国家（或行业）计量技术规范的建议

建议本规范作为行业计量技术规范，供行业企业参考使用。必要时可根据实际需要，结合其他行业使用要求，申报国家计量技术规范，以满足校准需要。

# 九、贯彻规范的要求和措施建议

本规范发布后，中国有色金属行业协会和有色金属行业计量技术委员会应加强本规范的宣传力度，以促进我国企业的技术进步和产品质量上档次，提高我国产品在国际国内市场的竞争能力。

# 十、废止现行有关规范的建议

无。

# 十一、预期效果

本规范发布后，能解决烷基汞分析仪校准方法缺少，计量标准技术指标不明确等问题，弥补烷基汞分析仪校准的空白，为保证烷基汞分析仪测试结果的准确可靠提供保证，从而提高刻线精度的准确性。

# 十二、其他应予说明的事项

无。

《烷基汞分析仪校准规范》编制组

2024年8月28日