



中华人民共和国国家标准

GB/T 18854—2002

液 压 传 动 液体自动颗粒计数器的校准

Hydraulic fluid power—Calibration of
liquid automatic particle counters

(ISO 11171:1999, MOD)

2002-10-11 发布

2003-05-01 实施

中 华 人 民 共 和 国
国家质量监督检验检疫总局 发 布

目 次

前言	Ⅱ
引言	Ⅳ
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 材料和设备	2
5 自动颗粒计数器校准流程	3
6 尺寸校准程序	4
7 数据表示	7
8 标注说明	7
附录 A(规范性附录) 仪器初始检查	13
附录 B(规范性附录) 重合误差的程序	15
附录 C(规范性附录) 流速极限的测定	17
附录 D(规范性附录) 分辨力测定	19
附录 E(规范性附录) 颗粒计数准确度的鉴定	23
附录 F(规范性附录) 二次校准悬浮液	25
附录 G(资料性附录) 计算实例	27

前 言

本标准修改采用 ISO 11171:1999《液压传动 液体自动颗粒计数器的校准》(英文版)。

本标准采用 ISO 11171:1999 时做了以下修改:

- 在“2 规范性引用文件”中以及文本中相应提及处,分别以“GB/T 17446、GB/T 17484 和 GB/T 18853”代替了 ISO 11171:1999 中的“ISO 5598、ISO 3722 和 ISO 16889”。现行版本 GB/T 17446—1998 等同采用 ISO 5598:1985,现行版本 GB/T 17484—1998 等同采用 ISO 3722:1976,GB/T 18853—2002 修改采用 ISO 16889:1999;
- 删除了 ISO 11171:1999 中的“附录 G”和“文献目录”。因为此两项内容对本标准的使用关系不大,且增加了标准的篇幅。
- 为便于使用,依据 GB/T 1.1—2000 对 ISO 11171:1999 做了必要的编辑性修改。

本标准的附录 A 至附录 F 为规范性附录,附录 G 为资料性附录(与国际标准中附录 H 相同)。

本标准由中国机械工业联合会提出。

本标准由全国液压气动标准化技术委员会(CSBTS/TC 3)归口。

本标准起草单位:中国航空工业颗粒度计量测试站、北京机械工业自动化研究所。

本标准主要起草人:张津津、路红、郝新友、齐全、凌志超、马书根。

本标准是首次发布。

引 言

在液压系统中,功率是借助于密闭回路中的受压液体来传递和控制的。该液体既是润滑剂又是功率传递介质。可靠的系统工作性能,需要对液体中的污染物加以控制。为了定量、定性地测定液体中的颗粒污染物,需要准确地取样并精确测定污染物的尺寸分布和浓度。液体自动颗粒计数器是一种令人满意的设备,可用来测定污染颗粒的尺寸分布和浓度。仪器的准确度通过校准来确定。

本标准规定了一个推荐的标准校准程序,用于测定颗粒尺寸和计数准确度。一次颗粒尺寸校准使用 ISO 中级试验粉末 (ISO 12103-A3 ISO MTD) 悬浮液进行,这种悬浮液的颗粒尺寸分布已通过了 NIST (美国国家标准技术研究院) 认证。可溯源到 NIST 的二次校准方法也采用同一次校准一样的 ISO MTD 配制的悬浮液进行校准,但是该悬浮液需采用一台经一次校准方法校准过的颗粒计数器进行分析。浓度极限要通过使用一系列的浓缩悬浮液的稀释液来进行测定。

应用本标准还可以确定仪器的工作和性能极限。

液 压 传 动

液体自动颗粒计数器的校准

1 范围

本标准提供了用于液体自动颗粒计数器校准的方法和程序,以此作为校准者的一种指导,包括:

- a) 一次颗粒尺寸校准、传感器分辨力和计数性能的确定;
- b) 使用 NIST 标准物质制成的悬浮液进行二次颗粒尺寸校准;
- c) 确定合格的工作范围和性能极限;
- d) 使用 ISO UFTD¹⁾ 校验颗粒传感器的性能;
- e) 测定重合误差极限和流速极限。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 17446 流体传动系统及元件 术语(idt ISO 5598)

GB/T 17484 液压油液取样容器 净化方法的鉴定和控制(idt ISO 3722)

GB/T 18853 液压传动过滤器 评定滤芯过滤性能的多次通过方法(ISO 16889:1999,MOD)

ISO 12103-1 道路车辆 用于过滤器评定的试验粉末 第1部分:亚利桑那州试验粉末

3 术语和定义

GB/T 17446 确立的以及下列术语和定义适用于本标准。

3.1

阈值噪声水平 threshold noise level

当测得的由电噪声产生的脉冲计数频率不超过每分钟 60 个时,自动颗粒计数器的最低设定电压值。

3.2

传感区 sensing volume

流体通过的并且光学系统由此收集光信号的传感器的光照区。

3.3

分辨力 resolution

仪器区分不同尺寸颗粒的测量能力。

3.4

重合误差极限 coincidence error limit

当传感器的传感区同时出现多个颗粒时,能够使自动颗粒计数器计数误差小于 5% 时的 ISO UFTD 的(ISO 12103-A1 或 ISO UFTD)最高浓度。

1) 国际标准超细试验粉末。

GB/T 18854—2002

3.5

工作流速 working flow rate

尺寸校准和液样分析时采用的通过传感器的流速。

3.6

颗粒尺寸 particle size

由 NIST 使用扫描电子显微镜确定的,或使用依据本标准校准的液体自动颗粒计数器(APC)确定的颗粒投影面积的等效直径。除非另有说明。

3.7

颗粒尺寸分布 particle size distribution

表示为颗粒尺寸函数的颗粒数量。

3.8

一次校准 primary calibration

使用 NIST 标准物质 2 806(见 4.4),按照本标准第 6 章进行的尺寸校准。

3.9

二次校准 secondary calibration

使用按本标准附录 F 配制的校准悬浮液,按照本标准第 6 章进行的尺寸校准。

4 材料和设备

4.1 乳胶球,近似单分散,名义直径为 $10\ \mu\text{m}$,悬浮于水溶液中,用于附录 D 中分辨力的测定。在特定情况下,也可以使用其他尺寸的乳胶球,但不管采用哪种尺寸的乳胶球,变动系数应小于 5%。乳胶球的供应者应提供每批乳胶颗粒的分析证书,并指明颗粒尺寸是采用可溯源到国家或国际标准的技术获得的。

乳胶球悬浮液超过一年就不应使用,除非尺寸分布和悬浮液的清洁度被证实没有改变。乳胶球的尺寸分布和清洁度可使用本标准附录 D.13 叙述的方法鉴定。

注:在水悬浮液中的乳胶球,其贮存期是有限度的,它的贮存期限随温度和悬浮液中微生物污染等因素的变化而变化。

4.2 清洁稀释液,由 GB/T 18853 使用的试验液和抗静电添加剂组成,稀释液在室温下静电导率为 $2\ 500\pm 1\ 000\ \text{pS/m}$ 。清洁稀释液所含的颗粒应符合如下要求:清洁液的颗粒数与在校准试验中所测最小颗粒尺寸的颗粒数相比,其数量必须少于 0.5%。

4.3 清洁悬浮微粒 OT 稀释液,用于测定附录 D 中的传感器的分辨力(4.2 中所述的清洁稀释液适用于本标准的各部分)。其浓缩液的制备方法是,在每升清洁稀释液中加入 120 g 悬浮微粒 OT,浓缩液要加热至 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并搅拌,直至悬浮微粒 OT 全部溶解。将已准备好的悬浮微粒 OT 浓缩液用清洁稀释液(见 4.2)稀释,直至最终悬浮微粒 OT 的浓度为 $12\ \text{g/L}$ 。清洁悬浮微粒 OT 稀释液的清洁度应与 4.2 所述的稀释液清洁度相同。

注意:为了安全处理和使用,应按“材料安全说明”(可从悬浮微粒 OT 的供应商获得)采取预防措施。

悬浮微粒 OT(二辛基磺酸钠盐)是一种蜡状吸水性固体。如果在使用前出现潮湿或吸收了水分,则必须在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下将其至少干燥 18 h。

4.4 NIST 标准物质 2 806(SRM 2 806)是从 NIST 获取的一次校准悬浮液样。SRM 2 806 是 ISOMTD 在清洁稀释液中的悬浮液,具有经 NIST 验证的尺寸分布。

4.5 如果需要进行一次校准(见 6.1),准备 NIST 标准物质 8 631(RM 8631)粉末,在 $110\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下至少干燥 18 h。RM 8 631 与配制 SRM 2 806(见 4.4)使用的是同一批的 ISOMTD 中级试验粉末。

4.6 ISO MTD²⁾,使用前,至少在 $110\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥 18 h。

2) 国际标准中级试验粉末。

4.7 ISO UFTD,使用前,至少在110℃~150℃下干燥18 h。

因为在不同批的试验粉末中颗粒尺寸分布可能会有变化,所以建议按附录A、附录B、附录C和附录E制备液样时使用同批的试验粉末,以便液样数据符合表7规定。这种试验粉末可以买到,如NIST的标准物质8632(RM 8632)。

4.8 液体自动颗粒计数器,带有相应的取样器。

4.9 清洁取样容器(带有密封盖,例如:合适的瓶盖)和玻璃量器(具有±1%以上的体积准确度),容器、密封盖以及玻璃量器中的颗粒数,均应小于预计从液样中测得的颗粒数的0.5%(大于规定的最小颗粒尺寸)。清洁度应符合GB/T 17484。

4.10 机械振荡器,例如:适合悬浮液弥散的涂料振荡器或实验室振荡器。

4.11 超声波清洗器,其底部面积功率密度为3 000 W/m²~10 000 W/m²。

4.12 线性绘图纸或计算机制图软件。

4.13 双对数绘图纸或计算机制图软件。

5 自动颗粒计数器校准流程

5.1 图1和表1分别给出了自动颗粒计数器的校准流程和校准程序一览表。当收到一台新的自动颗粒计数器或检修、重新调整后的自动颗粒计数器或传感器时,按本条款的程序执行。如果出现下列情况则按第6章进行:自动颗粒计数器和传感器都未进行检修或重新调整;最近一次的尺寸校准完成后,操作性能未出现可察觉到的变化;附录A、附录B、附录C、附录D和附录E的程序已经事先完成并经确认。

注:对自动颗粒计数器的检修或调整指的是会对自动颗粒计数器的尺寸和计数准确度产生影响的维护和检修工作。

如果光源和光学装置的任一部分进行过调整、检修或更换,则重复第6章和附录A、附录B、附录D和附录E的程序。

如果传感器或自动颗粒计数器电子部分进行过调整、检修或更换,则重复第6章和附录A、附录B、附录C、附录D和附录E的程序。

如果体积测量系统进行过调整、检修或更换,则重复附录A。

按正常程序清洗、安装电缆或外围设备,更换管线或连接件,以及完成自动颗粒计数器、传感器及体积测量系统的不涉及拆卸的操作后,不必重复上述程序。

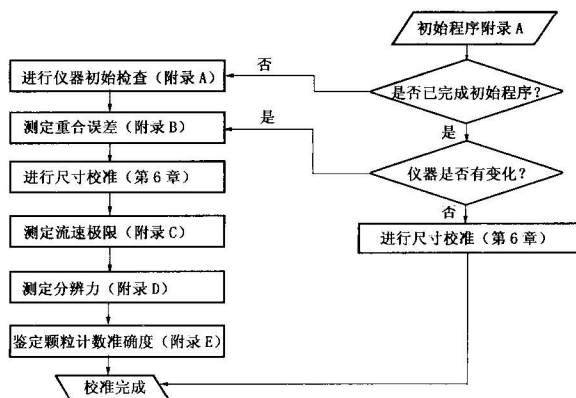


图1 自动颗粒计数器校准流程

表 1 APC^a校准程序一览表

APC 状态 ^b 描述如下:	执行本标准指定的条款和附录					
	第 6 章 尺寸校准程序	附录 A 仪器初始检查	附录 B 重合误差极限	附录 C 流速极限	附录 D 分辨力	附录 E 准确度
新仪器或现有的 APC 没有按照本标准校准	×	×	×	×	×	×
最近的校准已超过 6 到 12 个月	×					
怀疑校准有较大的变化	×					
光学装置(包括光源)经检修或调整	×	×	×		×	×
传感器或计数的电子元件经检修或调整	×	×	×	×	×	×
体积测量元件(如流量计、量筒、水平检测仪等)经检修或调整		×				
清洗传感器	不必要做					
安装了电缆或外围设备	不必要做					
更换了管线和连接件	不必要做					
操作不包括 APC、传感器、体积测量系统	不必要做					

^a 自动颗粒计数器的缩写。

^b 表中提到的检修或重新调整,仅指影响到 APC 精确地测定尺寸和计数能力的维修和调整。为了证明 APC 精确地测定尺寸和计数的能力,要按 6.2 和 6.3 分析一次或二次校准悬浮液,再将得到的颗粒浓度数据与相应的液样颗粒尺寸分布相比较。假如结果与表 8 第三栏给定的范围一致,则表明 APC 测定尺寸和计数能力未受显著影响;假如结果不一致,则按上面表格指示进行。

5.2 按附录 A 完成仪器初始检查,包括体积准确度检查。

5.3 按附录 B 测定自动颗粒计数器的重合误差极限。

5.4 按第 6 章完成尺寸校准程序。

5.5 按附录 C 测定自动颗粒计数器的流速极限。

5.6 按附录 D 测定仪器的分辨力。

5.7 按附录 E 鉴定颗粒计数准确度。

5.8 为了符合本标准的要求,应按 5.4 完成自动颗粒计数器的校准,满足 5.2、5.6 和 5.7 规定的体积准确度、分辨力和传感器性能要求。并按照 5.4 确定的校准曲线,在 5.3 和 5.5 规定的重合误差和流速极限范围内,操作自动颗粒计数器。

6 尺寸校准程序

6.1 见图 2。当收到一台新的自动颗粒计数器或检修、重新调整后的自动颗粒计数器或传感器,每 3 至 6 个月进行尺寸校准。一次校准时,使用 NIST 校准悬浮液(见 4.4)。二次校准时,使用按附录 F 制备的校准悬浮液。

在经历了一定时期的校准后,校准的频率可以逐渐地减少,但是相邻两次校准时间的间隔不能超过一年。

校准的各个阶段都应在同一流速进行,仪器流速极限的测定按附录 C 规定。凡未按所规定流速极限获得的数据都要作废,再使用正确流速重复相应的程序。

使用与 5.2 相同的取样体积进行尺寸校准,如果使用的取样体积与 5.2 不同,则应用新的液样体积再重复 5.2 的内容,以避免体积测量的误差。

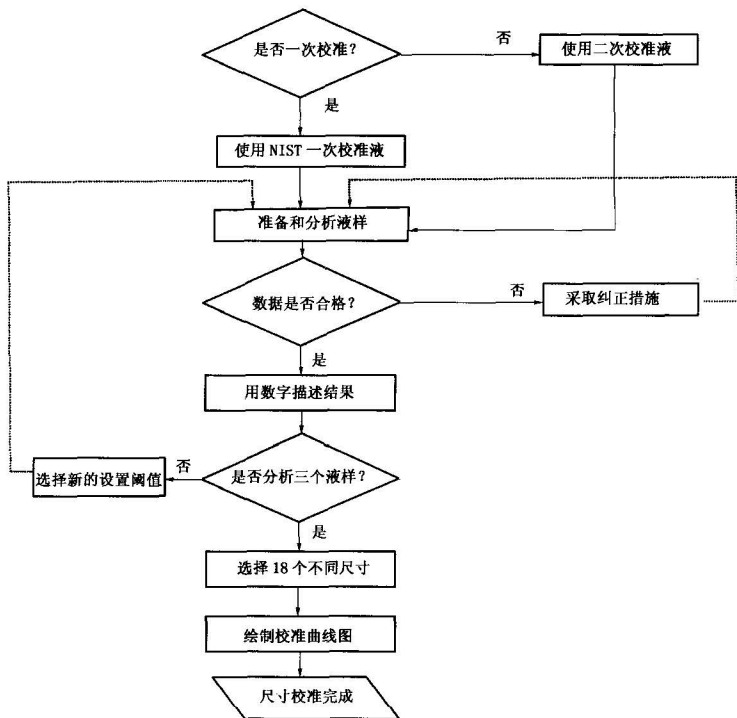


图 2 尺寸校准流程

建议在进行 6.2 之前,用附录 A.2 规定的方法测定自动颗粒计数器的阈值噪声水平,如果阈值噪声水平变化量较上次测定值高出 30%,则表明仪器的原校准状态发生了变化,此时仪器必须予以检修。如果在进行 6.2 之前,未检查阈值噪声水平,则有可能意味着将时间浪费在校准一台出了问题的仪器上,且颗粒计数数据是无效的。

6.2 自动颗粒计数器设置为累积计数模式,且至少应用 6 个不同通道。阈值电压设置如下:

- 最小阈值的设定值应至少是仪器阈值噪声水平的 1.5 倍,该值是可测的最小颗粒尺寸阈值。
- 最大阈值的设定值受制于仪器的工作电压范围(可与颗粒计数器的制造商联系,以确定此项)、校准液样的颗粒尺寸分布和体积。
- 中间阈值的设定值的选择,应包括相关的尺寸范围。

准备一份分析用的校准悬浮液液样,用手使劲地摇晃液样。超声弥散液样至少 30 s,然后将液样放在机械振荡器上摇晃至少 1 min 以使粉末弥散。连续摇晃液样,直到进行分析为止。

6.2 至 6.8 描述的程序,是假定采用手动方式校准阈值设置数量少的颗粒计数器的。另外,也能用多通道分析器(MCA)或遵循相同程序的软件来完成校准。如果使用 MCA,那么有必要建立 MCA 的测量电压与自动颗粒计数器阈值设定值之间的关系,通常,软件方法和 MCA 方法比手动方法更快、更准确。

6.3 液样在真空或超声状态下除气,直至气泡上升至液面。连续进行 5 次颗粒计数,每次取样体积至少

GB/T 18854—2002

为 10 mL,且在最小的阈值设定通道上颗粒总数至少为 10 000 个。用这 5 组数算出每个通道的平均颗粒浓度 \bar{X} ,该值必须大于或等于 100,以便能统计出有效的结果。使用下列公式计算每个通道所测得的最少颗粒计数(X_{\min})和最多颗粒计数(X_{\max})之间的差值百分率(D_Q)

$$D_Q = \frac{100(X_{\max} - X_{\min})}{\bar{X}}$$

在表 4 中记录下每个通道的阈值电压设定值、颗粒浓度的平均数 \bar{X} 和 D_Q 值。

利用表 8 找出每个通道的 \bar{X} 值所对应的最大允许差值百分率。如果这个值(D_Q)低于最大值,那么该通道平均颗粒数 \bar{X} 是可以使用的。至少 6 个通道的 \bar{X} 值都合格,则进行 6.4 程序。

否则,就按下列方法检查不合格通道的结果。

使用下列方程计算 D_0 值:

$$D_0 = \frac{X_{\max} - X_{\min}}{|X_0 - X_N|}$$

式中:

X_0 ——测得的可疑的颗粒计数(X_{\max} 或 X_{\min});

X_N ——测得的最接近 X_0 的颗粒计数。

如果某通道的 D_0 值小于 1.44,则舍弃这个可疑的数据点(X_0)。使用剩下的 4 个数据点重新计算 \bar{X} ,并将重新计算到的 \bar{X} 值用于校准。如果某通道的 D_0 值大于 1.44,则该通道的数据应舍弃。至少 6 个通道的数据合格(使用 D_Q 和 D_0 判别),则进行 6.4;否则进行适当修正后,重复 6.1 至 6.3 的操作。

如果进行了足够的计数仍未满足质量标准,就要改变与颗粒尺寸相对应的阈值设定值,以提供足够量的颗粒计数。或者采用更大的液样体积,重复 6.1 至 6.3 的操作。

注:未满足颗粒计数质量标准的原因可能很多。包括:稀释液或玻璃容器受到污染、体积误差、计算误差、尺寸阈值的设定值过于接近仪器的阈值噪声水平、液样中存在气泡。另外,液样计数过程中因压力变化引起的流速变化,或者由于其他原因引起流速变化。颗粒产生沉淀时,如果采用的搅拌速度过高,颗粒就会做离心运动飞溅出去,甚至产生气泡。

禁止收集和重复使用一次和二次校准液样。

6.4 用合格的数据点(按 6.3 测定的),在双对数坐标图上标出颗粒浓度(每 1 mL 中大于规定尺寸的颗粒数)及与其对应的阈值设定值(mV)。使用合适的数学方法,确定颗粒浓度与颗粒计数器厂家推荐的阈值之间的关系。

6.5 使用从校准液样得来的合适的颗粒尺寸分布数据确定至少 6 个不同颗粒尺寸的预定颗粒浓度。使用 6.4 所确定的数学关系确定出阈值设定值,以期得出上述浓度。不允许将尺寸外推到颗粒尺寸分布数据的给定范围之外。如果任一阈值设定值小于仪器阈值噪声水平的 1.5 倍,那么要选择较大颗粒尺寸的颗粒浓度,以得出合格的阈值设定值,按这些值设定仪器的阈值。

注:在本标准中,凡涉及的尺寸分布数据,系指提供的 NIST 校准悬浮液的颗粒尺寸、浓度和标准偏差表,或由附录 F 中得到的二次校准悬浮液的尺寸、浓度和标准偏差数据。

6.6 至少采用 6 个不同的阈值电压设定值,重复 6.1 至 6.5,但是,只能用这两种液样的所有合格数据(如 6.3 中测定的),来确定颗粒浓度与 6.4 和 6.5 中阈值设定值之间的关系。

6.7 至少使用 6 个不同的阈值电压设定值,再次重复 6.1 至 6.5,但必须用三个液样中的所有合格数据(如 6.3 中测定的),来确定颗粒浓度与阈值设定值之间的最终关系。

6.8 根据 6.7 中得出的颗粒浓度与阈值设定值之间的关系,从相应的颗粒尺寸分布数据中选择至少 18 个不同的颗粒尺寸,且这 18 个颗粒尺寸应在 6.3 至 6.7 中实际测得的尺寸范围内,将这 18 个尺寸以及相应的浓度值和阈值设定值填入表 3 中(用 6.7 中得出的浓度值和阈值设定值之间的关系图来确定)。参考 APC 生产厂家提供的资料选择合适的数学方法,绘出相应的阈值设定值与颗粒尺寸之间的关系曲线。使用这种数学方法来确定校准曲线,并用于内插。不允许将颗粒尺寸阈值外插到校准尺寸阈值范围以外。

注：本标准仅用于校准 APC 50 μm (c) 以下的尺寸。有些应用场合可能需要较大尺寸的校准，对于大于 50 μm (c) 的颗粒尺寸，可以考虑使用其他标准，如：ASTM F-658-87。但无论如何，在进行大尺寸颗粒计数时，使用者要谨慎，因为会有许多因素导致误差的发生，其中常见的原因有：① 在液样采集、处理和分析的整个过程中，大颗粒发生沉降；② 在液压油液样中，大颗粒的浓度一般较低，从而常常造成计数统计结果不准确。

ASTM F-658-87 是一种使用单分散乳胶球颗粒的尺寸校准法,而本标准所述的校准方法却是一种使用了多分散试验粉末的计数校准方法,两种方法都可以确定 APC 阈值电压和颗粒尺寸之间的关系。颗粒尺寸大于 $50\text{ }\mu\text{m}$ (c) 时,可使用如 ASTM F-658-87 的尺寸校准方法,因为本标准所用的 NIST 颗粒尺寸分布也是以颗粒的投影面积直径为基础的。对于 $50\text{ }\mu\text{m}$ (c) 的颗粒,通过 APC 检测到的信号并非主要取决于颗粒或流体的折射系数。

如果使用乳胶球校准方法,则乳胶球颗粒尺寸应能溯源到国家标准或国际标准,并且变动系数小于5%。按照附录D将乳胶球颗粒悬浮在MIL-H-5606液压油液中(如果颗粒以水悬浮液供给),或将颗粒直接混合到MIL-H-5606中采用超声波处理将颗粒弥散(如果供应的是干粉)。

7 数据表示

7.1 以下列方式之一,报告使用按本标准校准过的 APC 所测得的所有颗粒尺寸:

- a) 以“ μm ”或“微米”报告,作如下说明:“本报告中提供的尺寸是使用按 GB/T 18854—2002 校准的自动颗粒计数器测得的。”
- b) 以“ $\mu\text{m}(\text{c})$ ”报告,其中“(c)”表示 APC 按 GB/T 18854—2002 校准(可能时,在正文中注明)。

7.2 將表 2、表 3、表 4、表 5 和表 6 归档,以便于检查。

8 标注说明

当完全遵照本标准时,可在试验报告、产品样本和销售文件中作如下说明:

“液体自动颗粒计数器的校准符合 GB/T 18854—2002《液压传动 液体自动颗粒计数器的校准》(ISO 11171:1999,MOD)”。

表 2 重合误差数据表

APC _____ 型号 _____ 日期 _____ 编号 _____
 操作者 _____ 传感器 _____ 型号 _____ 编号 _____
 噪声水平 _____ 流速 _____ 通道设定 _____ 流速极限 _____

[illegible]

表 4 APC 尺寸校准工作单

APC _____ 型号 _____ 日期 _____
 编号 _____ 操作者 _____
 传感器类型 _____ 型号 _____ 校准液样 _____
 编号 _____ 批号 _____
 噪声水平 _____ 流速 _____ 浓度 _____
 初始校准液样 _____ 校准液样标识号码 _____

阈值设定						
计数 1						
计数 2						
计数 3						
计数 4						
计数 5						
\bar{X}						
D_Q						

第二个校准液样 _____ 校准液样标识号码 _____

尺寸/ μm						
阈值设定						
计数 1						
计数 2						
计数 3						
计数 4						
计数 5						
\bar{X}						
D_Q						

最终校准液样 _____ 校准液样标识号码 _____

尺寸/ μm						
阈值设置						
计数 1						
计数 2						
计数 3						
计数 4						
计数 5						
\bar{X}						
D_Q						

GB/T 18854—2002

表 5 流速极限工作单

APC _____ 型号 _____ 日期 _____
 编号 _____ 操作者 _____
 传感器 _____ 型号 _____
 编号 _____

噪声水平 _____ 工作流速 _____
 流速极限 _____ 重合误差极限 _____

n	颗粒数							
	1	2	3	4	5	6	7	8
流速								
计数 1								
计数 2								
计数 3								
计数 4								
计数 5								
X								

表 6 二次校准悬浮液数据单

APC _____ 型号 _____ 日期 _____
 传感器 _____ 编号 _____ 操作者 _____
 _____ 型号 _____ 批号 _____
 _____ 编号 _____ 浓度 _____
 噪声水平 _____ 流速 _____

尺寸/ $\mu\text{m}(\text{e})$							
阈值设定							
指定液样平均颗粒浓度/(颗粒数/mL)							
液样 1							
液样 6							
液样 11							
液样 16							
液样 21							
液样 26							
液样 31							
液样 36							
液样 41							
液样 46							
液样 51							
液样 56							
液样 61							
液样 66							
液样 71							
液样 76							
液样 81							
液样 86							
液样 91							
液样 96							
液样 101							
X							
标准偏差							
COV							

表 7 用于传感器性能鉴定的 ISO UFTD 颗粒尺寸分布

颗粒尺寸/ $\mu\text{m}(\text{c})$	颗粒浓度(1 mg/L 的 ISO UFTD 液样, 每 1 mL 中大于指定尺寸的颗粒数)	
	大于或等于	小于或等于
1 ^a	70 000	100 000
2 ^a	19 000	29 000
3 ^a	8 600	13 000
4	5 400	8 100
5	3 300	4 500
6	1 500	2 500
7	660	1 400
8	280	760
9	120	410
10	58	220
11	28	120
12	14	63
13	7.4	34
14	4.1	19
15	2.3	11

^a 对于这些颗粒尺寸所表示的浓度, 仅仅是根据少量液样的分析得出的指标。对于小于 $5\mu\text{m}(\text{c})$ 的尺寸, 其得到的结果若不在上述范围之内, 并不意味着颗粒计数系统是不合格的, 除非该系统对大于和等于 $5\mu\text{m}(\text{c})$ 的颗粒同样不能得到令人满意的结果(见 E.9)。

表 8 各次计数之间颗粒数的最大容许百分差值

\bar{X} (计数的平均值)		单个液样的最大允许值 D_0 (见 6.3, B.5, C.8, D.4, D.8 和 F.5)	最大允许 COV 值(见 F.5 和 E.9, n 是液样数)				
小于或等于	小于		$n=3$	$n=6$	$n=10$	$n=20$	$n=40$
10 000		11.0	7.8	5.3	4.0	2.7	1.8
5 000	10 000	11.3	7.8	5.3	4.0	2.7	1.9
2 000	5 000	11.9	7.9	5.4	4.1	2.9	2.1
1 000	2 000	13.4	8.0	5.6	4.3	3.1	2.4
500	1 000	15.6	8.2	5.9	4.7	3.6	2.9
200	500	19.3	8.9	6.8	5.7	4.7	4.1
100	200	27.5	10.0	8.0	7.0	6.1	5.5

附录 A

(规范性附录)

仪器初始检查

A.1 当接收新的 APC 时,或者在对 APC 或传感器进行修理和再调整之后,参照图 A.1 进行仪器的初始检查。

A.2 按照制造商的说明,在传感器中充满洁净稀释液(见 4.2),且在无液流的条件下,测定 APC 的阈值噪声水平。确保噪声水平在仪器的所有通道上不会有太大的差别。否则,应按制造商的说明重新调整仪器。在表 2、表 3、表 4、表 5 和表 6 中,记录下 APC 和传感器的型号、编列号、日期及第一通道的阈值噪声水平。

对于应用了脉冲高度分析电路(相对于比较电路)的仪器,仅须测定第 1 通道的阈值噪声水平。为了确定仪器所采用电路的类型(脉冲高度分析电路或是比较电路),可与 APC 的制造商联系。

A.3 采用一种可溯源到国家标准或国际标准的方法,在颗粒计数时,测定计数的实际取样体积,并将这个值记录在表 3 中。在所有的后续工作中,利用这个值计算颗粒浓度。

为了确定测定取样体积的合适方法,可与 APC 的制造商联系。

A.4 按下述方法制备浓度约为 100 mg/L 的 ISO UFTD 浓缩液。准确称出所需要的干燥的 ISO UFTD 的量(± 0.1 mg),放入一个洁净的取样瓶中。然后用准确测量的(± 1 mL)洁净稀释液注满瓶子约 3/4,再用一个洁净的罩子盖上瓶子并使使劲摇晃。利用下式计算浓缩液的粉末浓度(C_A , mg/L):

$$C_A = \frac{1\,000\,M}{V_0}$$

式中:

M ——ISO UFTD 的质量,单位为毫克(mg);

V_0 ——洁净稀释液的体积,单位为毫升(mL)。

本附录中制备的 ISO UFTD 浓缩液也可用于测定仪器的重合误差极限(附录 B)、流速极限(附录 C)、以及检验颗粒计数的准确度(附录 E)。所以,在确定浓缩液的粉末浓度时应特别小心,确保浓缩液不被污染,否则,可能会导致合格的仪器被判为不合格。

A.5 用手使劲摇晃 ISO UFTD 浓缩液,然后超声弥散至少 30 s,再在机械振动台上至少振动 1 min,以使粉末弥散。

A.6 计算制备浓度约为传感器制造商推荐浓度极限的 25% 的悬浮液液样所需的浓缩液的量。对应于特定质量浓度的颗粒数,可以通过表 7 进行估算。为了得到正确体积的 ISO UFTD 悬浮液液样,将所需的浓缩液与洁净稀释液准确地加入到一个洁净的取样容器中,然后用洁净的罩子将取样容器盖上。

A.7 将 APC 设置在累积计数模式,最小的阈值设置为仪器阈值噪声水平的 1.5 倍,然后使用洁净的稀释液将流速调整到工作流速,并把流速记入表 2、表 3、表 4、表 5 和表 6 中。

所有的程序都应该采用同一流速。仪器的流速极限在附录 C 中测定。在超出这一范围的流速下所得到的任何数据,都应该被废弃。然后,使用正确的流速重复相应的程序。

A.8 按 A.5 所述方法使颗粒弥散,然后使用真空或超声方法除去液样中的气体,直至气泡上升至液面。其后连续进行 5 次颗粒计数,并且每次所测液样体积的第一通道的颗粒数至少为 10 000 个。用下式计算体积测量的变动系数(COV_v):

$$COV_v = \frac{100}{\bar{X}} \sqrt{\frac{n \sum_{i=1}^n X_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n X_i \right)^2}{n(n-1)}}$$

GB/T 18854—2002

式中:

n ——连续颗粒计数的次数(5);

\bar{X} ——所测颗粒数的平均值;

X_i ——第 i 次所测的颗粒数。

A.9 按照本标准要求, COV_v 的值应小于或等于 3%。将 COV_v 的值记录在表 3 中。

尽管 COV_v 被认为是取样器可重复输送特定流体体积能力的度量, 同时还包括其他变动因素, 诸如液样的处理和颗粒计数器计数的准确度, 但是不管变动的因素如何, 在进行校准之前, COV_v 的值必须小于或等于 3%。

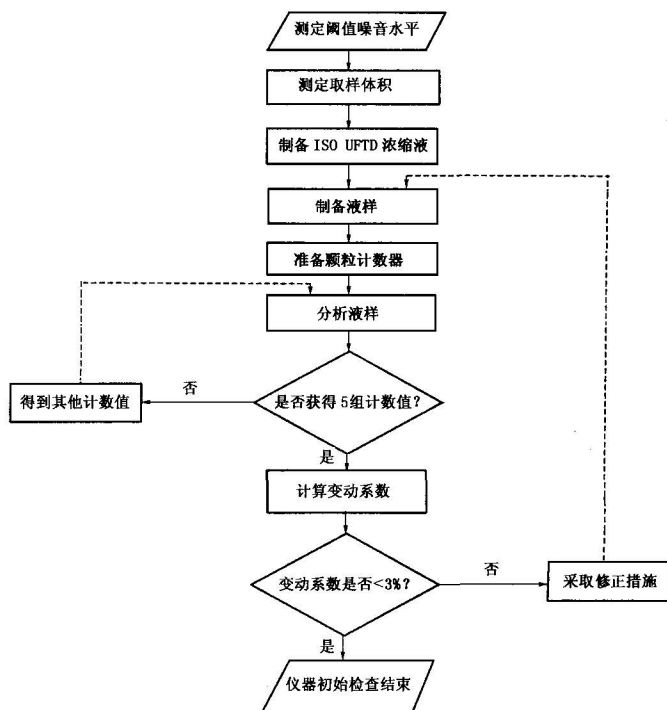


图 A.1 仪器初始检查

附录 B

(规范性附录)

重合误差的程序

B.1 当接收新的 APC 时,或者在对 APC 或传感器进行修理和再调整之后,参照图 B.1 测定重合误差极限。

在给定浓度下的重合误差的大小,决定于传感区的物理尺寸以及液样的颗粒尺寸分布,包括那些太小而难以计数的颗粒。本附录测定的重合误差极限应视为常规分析工作的基准。对于其他工作,应多次分析稀释的液样,来证实该液样的尺寸分布不会产生与按照本附录测定的有显著差别的浓度极限。

B.2 设置 APC 为累积计数模式。选择一个与 1.5 倍的仪器阈值噪声水平相对应或与所关心的最小颗粒尺寸一致的阈值。其余通道应按依次递增进行设置。

B.3 使用洁净的稀释液将传感器的流速调整到工作流速(见第 A.7),然后用至少 150 mL 的洁净稀释液冲洗传感器。

B.4 按制造商推荐的传感器浓度极限的 0、10%、20%、30%……150%将 A.4 中配制的浓缩液加以稀释。为得到所需的颗粒浓度,表 7 可用来估算所需的 ISO UFTD 的质量。按下式计算每种稀释液所需的浓缩液(V_1 , mL)的量:

$$V_1 = \frac{c_M V_s L}{100 c_A}$$

式中:

c_M ——制造商推荐的浓度极限,单位为颗粒数每毫升(颗粒数/mL);

V_s ——液样的体积,单位为毫升(mL);

L ——制造商推荐浓度极限的百分数;

c_A ——浓缩液的浓度,单位为颗粒数每毫升(颗粒数/mL)。

按 A.5 所述,弥散 ISO UFTD 浓缩液。然后将所需的浓缩液(V_1)与含有抗静电添加剂的洁净稀释液(见 4.2)准确地加入取样容器中,从而得到正确的总体积。

使用洁净的罩子盖上取样容器。

B.5 按 A.5 所述,弥散颗粒并应按照浓度递增的顺序依次分析液样。

计数前使用真空或超声方法除去液样中的气体,直至气泡上升至液面,然后连续进行 5 次颗粒计数,且每次取样体积至少为 10 mL。

在继续进行 B.6 的步骤之前,使用 6.3 所述的准则判断所测得的颗粒数,如果 D_Q 合格,则将液样浓度(mg/L)、所测得的相应颗粒浓度和颗粒浓度的平均值(\bar{X})记在表 2 中;如果 D_Q 过大,则可能是分析技术存在误差,应舍去所测数据,并采取相应的修正措施(见 6.3 后的注)后重复 B.4 和 B.5 的步骤。

B.6 使用下一个将被分析的液样冲洗传感器,冲洗的体积至少为 A.3 中所测取样体积的 3 倍。对于所有需测试的液样,重复 B.5 和 B.6 的步骤。

B.7 在线性坐标图上绘出颗粒计数值与浓度之间的关系,然后利用 0~40%浓度液样的结果,采用最小二乘法进行线性回归,并将回归线绘在坐标图上,其浓度范围为生产厂家推荐浓度极限的 0~150%。这条回归线确定了颗粒数与浓度之间的理论关系。将由回归分析得到的斜率(a)截距(b)和相关系数(r)记入表 2 中。

B.8 使用 B.7 中得到的回归方程计算每种浓度(X_i)对应的理论计数值,并将每种浓度的 X_i 值记入表 2 中适当的空格内。

B.9 使用下列方程,计算每种液样的颗粒浓度的理论值(X_i)与平均值(\bar{X})之差的百分比(E):

GB/T 18854—2002

$$E = 100 \frac{(\bar{X} - X_i)}{X_i}$$

将每种浓度的 E 值记入表 2 中。

B.10 传感器的重合误差极限通过在 B.7 中绘出的图上再绘出一条理论曲线来确定,这条理论线的斜率为回归线(见 B.7)斜率的 95%,截距同样为 b 。所测数据与这条 95% 线交叉的最低浓度(以颗粒数/mL 表示)即为传感器的重合误差极限。如果所测数据没有与这条 95% 线交叉,则将制造商的浓度极限作为传感器的重合误差极限,并在所有后续工作中使用这个值。将传感器的重合误差极限(颗粒数/mL)记入表 1 和表 2 中。

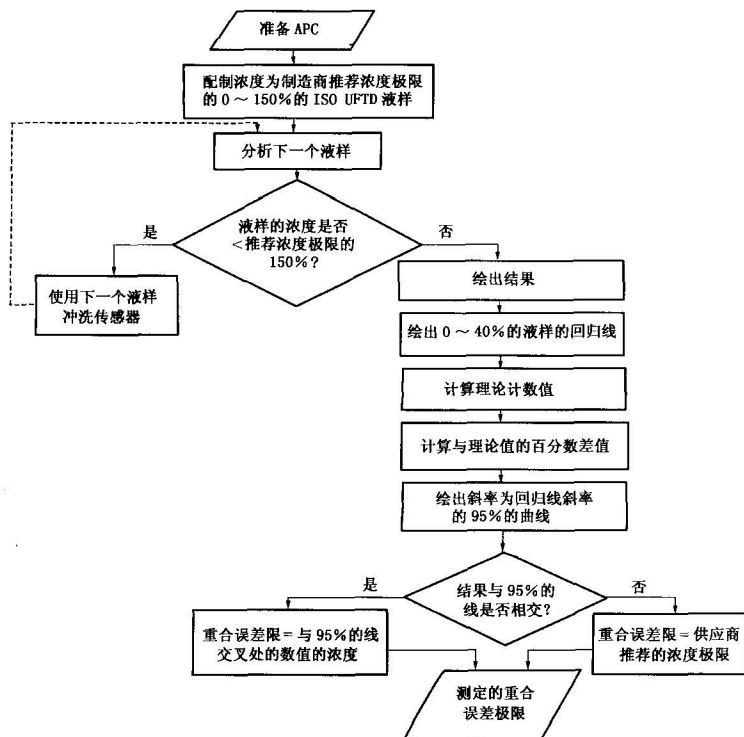


图 B.1 重合误差测定程序

附录 C
(规范性附录)
流速极限的测定

C.1 当接收新的 APC 时,或者在对 APC 或传感器进行修理和再调整之后,参照图 C.1 进行流速测定。

注:在高流速时,污染颗粒在传感区内出现的时间很短,以致来不及形成完整的电信号,而且连续颗粒之间间隔可能很小,电子装置不能将它们区分为单个颗粒。

C.2 将日期、操作者、APC 和传感器的型号及编号记入表 5 中。

C.3 将 APC 设置为累积计数模式,然后使用在 6.8 中得到的校准曲线将第一通道设置为 $5\ \mu\text{m}(\text{c})$ 或关注的最小颗粒尺寸,其他通道的数据在测定流速极限期间忽略不计。使流速变化序数(n)等于 1。

所有的通道应按递增的顺序设置,除非 APC 制造商另有规定。

C.4 按下式计算流速(q):

$$q = \frac{n \cdot Q_m}{5}$$

式中:

n ——流速变化数;

Q_m ——工作流速,单位为毫升每分钟(mL/min)。

使用洁净的稀释液将流速调整为约等于 q 。

C.5 按 A.4 至 A.6 所述的程序制备液样。

C.6 用手使劲摇晃液样,然后超声弥散 ISO UFTD 液样至少 30 s,再在机械振动台上至少振动 1 min,以使粉末弥散。

C.7 在真空或超声状态下除去液样中的气体,直至气泡上升至液面,然后对 C.5 中制备的液样进行连续 5 次颗粒计数,每次取样体积至少为 10 mL。将每次与 n 值对应的流速和所测得的 $5\ \mu\text{m}(\text{c})$ 或所关注最小颗粒尺寸的颗粒数记入表 5 中。

C.8 按 6.3 所述的准则判断颗粒计数的数据,如果 D_0 值小于或等于表 8 中相应的值,则继续进行 C.9 的步骤,如果 D_0 值大于表 8 中相应的值,则可能是分析技术存在误差,此时应舍弃所测数据,采取相应的修正措施后,重复 C.6 至 C.8 的步骤(见 6.3 的注)。

C.9 计算所测颗粒浓度(X , 颗粒数/ mL)的平均值,并记入表 5 中。

C.10 若 n 等于或大于 8,则进行 C.11 的步骤,否则,将 n 加 1,并重复 C.4 至 C.10 的步骤。

C.11 在线性坐标图上标出颗粒计数值随流速变化的各点,然后用光滑曲线连接。

C.12 以工作流速测得的颗粒数与工作流速上下限时所测颗粒数之间的差值大于 5% 时,此流速的上下限即为仪器的流速极限,将其记入表 2、表 3 和表 5 中。

从理论上讲,仪器应在给定的工作流速下工作,仪器在所用的每一流速下都应该校准。仪器应一直工作在所给定的流速极限内,如果用于尺寸校准的任何数据是使用流速极限之外的流速得到的,则应在流速极限内重新进行尺寸校准。

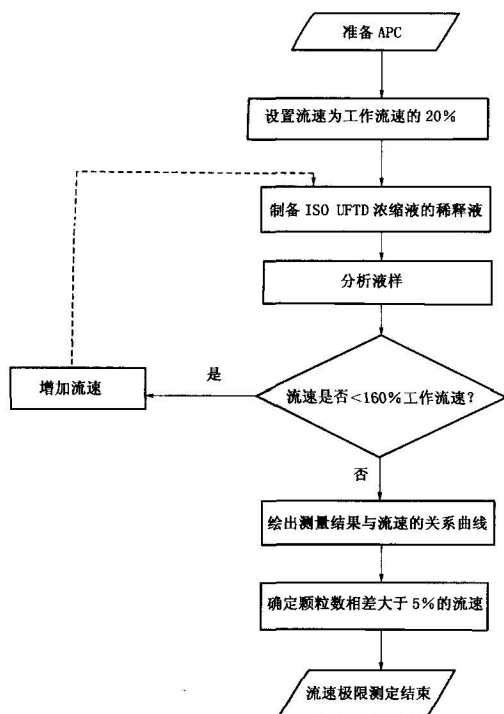


图 C.1 流速极限测定

附录 D
(规范性附录)
分辨力测定

D.1 当接收新的 APC 时,或者在对 APC 或传感器进行修理和再调整之后,参照图 D.1 进行分辨力测定。

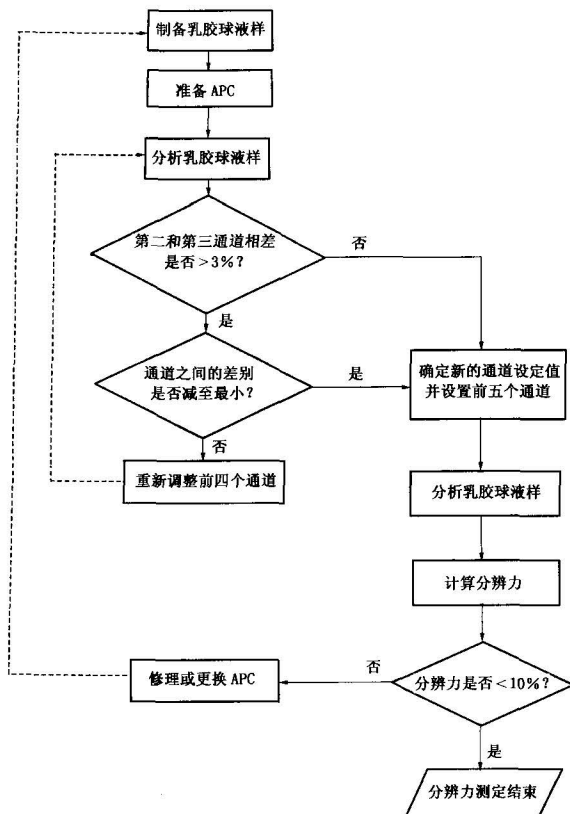


图 D.1 分辨力的测定

分辨力的测定应选用标称尺寸为 $10\ \mu\text{m}$ 的乳胶球(见 4.1),由于分辨力随着尺寸的变化而不同,当需要测试高准确度计数的仪器时,操作者可能会希望测试更小尺寸下的分辨力,宜测分辨力的最小尺寸为 2:1 倍仪器的阈值噪声水平(见附录 A)。采用在第 6 章确定的校准曲线来确定 D.3 中所述的相应尺

GB/T 18854—2002

寸。操作者应认识到,人工光学产品可能会明显出现较低的分辨力,此时应与 APC 的制造商联系,以确定出现这种情况的原因以及应采取的相应措施。

注:分辨力的测定可以采用手动方法,对于用微处理器控制的仪器,也可用相应的软件来完成。另一方面,分辨力还可以使用多通道分析仪(MCA)来测定,只要提供了 MCA 的测定电压与所确定的 APC 设置阈值之间的关系,就可以采用这种方法。通常,采用 MCA 要比采用半计数方法更快、更准确地得到结果。

D.2 按下述方法制备一瓶乳胶球悬浮液液样。为了得到约为传感器浓度极限 25% 的颗粒浓度,计算乳胶球浓缩液(见 4.1)的体积,而乳胶球浓缩液中必须加入洁净的气溶胶 OT 稀释液(Aerosol. OT)(见 4.3),按下式估算浓缩液的体积:

$$V_0 = \frac{(V_s c_L \pi d^3)}{6 \times 10^{10} S}$$

式中:

V_0 ——制备乳胶球悬浮液所需的浓缩液的体积,单位为毫升(mL);

V_s ——最终的乳胶球悬浮液体积,单位为毫升(mL);

c_L ——所需的颗粒浓度,单位为颗粒数每毫升(颗粒数/mL);

d ——检测证书中注明的乳胶球的平均直径(见 4.1),单位为微米(μm);

S ——乳胶球浓缩液中固体颗粒的质量百分比(此值一般由乳胶球供应商提供)。

用手使劲摇晃浓缩液,超声弥散 30 s 后,再机械振动至少 1 min,以使乳胶球颗粒悬浮起来。然后再在充入约 75% 洁净气溶胶 OT 的稀释液(见 4.3)的取样容器中加入所需的乳胶球浓缩液 V_0 后,制得一瓶乳胶球悬浮液液样。

机械振动至少 1 min 以使液样弥散。

最终得到将用于实际计数的稀释的乳胶球悬浮液,其外观应清澈透明。若液样混浊,则说明稀释液不够,在继续下述步骤前必须予以纠正。

D.3 将 APC 设置为差分计数模式,然后按下述方法使用校准曲线(见第 6 章)估算相应乳胶球尺寸的阈值:

——将第一通道的阈值电压设置为仪器阈值噪声电压的 1.5 倍。

——将第二通道的阈值电压设置为第三通道阈值电压的 0.72 倍。

——将第三通道的阈值电压设置为相应乳胶球尺寸的阈值电压。

——将第四通道的阈值电压设置为第三通道阈值电压的 1.32 倍。

计数时仅使用第二和第三通道的计差颗粒数值。

注 1: D.3 至 D.5 描述了用于测定相应乳胶球中值尺寸阈值的移动窗式差分半计数法,对于测定传感器的分辨力而言,乳胶球中值尺寸的阈值是一个关键,若这一数据测试不准,能使传感器分辨力明显偏低,从而使仪器难以达到传感器的性能要求。

注 2: 由于乳胶球的光学特性与校准粉末(见 4.4)的光学特性不同,使用依据本标准校准的颗粒计数器得到的视在尺寸将不同于乳胶球供应商提供的尺寸,因此在 D.3 中初选尺寸时,应选择大于乳胶供应商所提供尺寸的 10% 至 50% 的尺寸作为初始估计值。

注 3: 为了更快确定半计数的设定阈值,在执行 D.3 至 D.5 步骤时,可仅取一次计数值(代替 D.4 步骤中所注明的 5 次计数值),但第二通道至少要有 500 个颗粒数,然后根据需要调整通道的阈值并重复执行这一过程,直至达到 D.6 步骤中所要求的半计数条件。之后,采用如 D.4 步骤所述的 5 次计数重复 D.3 至 D.6 步骤。

D.4 机械振动至少 1 min,以弥散稀释后的乳胶球液样,然后用真空或者超声方法除去液样中的气体,直至气泡上升至液面,再进行连续 5 次颗粒计数,每次计数体积至少为 10 mL,且第二通道的颗粒数至少为 2 500 个。按 6.3 所述的准则判断颗粒计数的数据,若 D_0 值小于表 8 中相应的值,则继续执行 D.5 步骤。

否则,有可能是分析技术中存在误差,此时应舍弃所测数据,采取相应的修正措施后(见 6.3 的注),重复 D.2 至 D.4 步骤。

D.5 采用下式计算第二通道与第三通道之差的百分数(D):

$$D = 100 \left[1 - \frac{N_2}{N_3} \right]$$

式中:

N_2 ——第二通道的颗粒平均数;

N_3 ——第三通道的颗粒平均数。

如果 D 的绝对值小于或等于 3%, 则第 3 通道设定的阈值与乳胶球尺寸相对应, 在此情况下, 继续进行 D.6 步骤。否则, 如果 D 的值为负, 则说明 D.3 步骤中设定的阈值过大; 如果 D 的值为正, 则说明 D.3 中设定的阈值过小。利用重新调整后得到的第 2、第 3 和第 4 通道的设定阈值, 重复 D.3 至 D.5 的步骤。如果没有设定的阈值使 D 的绝对值小于 3%, 则将使 D 的绝对值为最小的第 3 通道设定的阈值与乳胶球尺寸相对应。

D.6 利用第 6 章中得到的校准曲线, 得出相应于第 3 通道设定阈值的尺寸, 然后确定相应于此尺寸的 0.9 倍和 1.1 倍的尺寸及设定阈值。

D.7 按下所述设置 APC 的前五个通道:

- 设置通道 A(第 1 通道)的阈值电压为通道 C 阈值电压的 0.72 倍;
- 设置通道 B(第 2 通道)的阈值电压为通道 C 阈值电压的 0.9 倍;
- 保持通道 C(第 3 通道)的阈值电压为相应乳胶球尺寸的阈值电压(D.5 步骤中所测定);
- 设置通道 D(第 4 通道)的阈值电压为通道 C 阈值电压的 1.1 倍;
- 设置通道 E(第 5 通道)的阈值电压为通道 C 阈值电压的 1.32 倍。

仅使用差值计数来测定分辨率。

D.8 机械振动至少 1 min, 以弥散稀释后的乳胶球液样, 然后用真空或超声方法除去液样中的气体, 直至气泡上升至液面, 再进行连续 5 次颗粒计数, 每次计数体积至少为 10 mL, 且第二通道的颗粒数至少为 2 500 个。按 6.3 所述准则判断颗粒计数的数据, 若 D_0 值小于表 8 中相应的值, 则继续进行 D.9 的步骤。

否则, 有可能是分析技术中存在误差, 此时应舍弃所测数据, 采取相应的修正措施后(见 6.3 注), 重复 D.8 的步骤。

D.9 计算每一通道的差值颗粒数的平均浓度。

D.10 采用下式计算仪器的视在标准偏差:

$$s_L = \frac{d}{6 \ln[1 + 2(N_B/N_A)]}$$

$$s_R = \frac{d}{6 \ln[1 + 2(N_C/N_D)]}$$

式中:

s_L ——视在左或负边标准偏差, 单位为微米(μm);

s_R ——视在右或正边标准偏差, 单位为微米(μm);

d ——视在乳胶球尺寸, 单位为微米(μm), 由第 6 章中得到的校准曲线与第 3 通道的设定阈值得出;

N_A ——通道 A 的颗粒平均数;

N_B ——通道 B 的颗粒平均数;

GB/T 18854—2002

N_C ——通道 C 的颗粒平均数;

N_D ——通道 D 的颗粒平均数。

D. 11 采用下式分别计算正边分辨力 R_R 和负边分辨力 R_L :

$$R_L = \frac{100 \sqrt{s_L^2 - s_1^2}}{d}$$

$$R_R = \frac{100 \sqrt{s_R^2 - s_1^2}}{d}$$

式中:

s_1 ——由供应商提供的乳胶球的标准偏差,单位为微米(μm)。

仪器的分辨力 R 即为 R_R 与 R_L 中的较大者,将 d 、 s_R 、 s_L 、 R_R 、 R_L 和 R 记录在表 3 中。

D. 12 如果使用标称尺寸为 $10 \mu\text{m}$ 的乳胶球(见 4.1)得到的 R 小于或等于 10%,则传感器的分辨力合格;若 R 超过 10%,则 APC 为不合格,需要修理或更换。但另一方面,也可能是制备或分析乳胶球液样的过程中存在误差,或者是乳胶球本身不能满足 4.1 的要求,在这种情况下,应该确定误差的原因并予以修正,然后重新执行附录 D。

D. 13 如果 APC 不能满足 D. 12 中分辨力的要求,则使用一台 MCA 或者,在累积计数方式下检查乳胶球的尺寸分布。

确定相应于 D. 6 中所测定乳胶球尺寸的 0.85 倍和 1.15 倍的尺寸范围,然后将这一尺寸范围至少 10 等分,并使用第 6 章中得到的校准曲线确定其相应的设定阈值,再尽可能地将通道设置在这些阈值。

按 D. 2 和 D. 4 所述,制备并分析的乳胶球液样,不应 APC 设置为累积计数模式,然后再在不同阈值设置下分析液样,直至所有的尺寸上出现足够的颗粒数为止,但再次分析液样时,不能改变相应的最小尺寸的通道。

将每次运行的结果进行处理,表示为每一通道的颗粒数与该次运行中最小通道所测得的颗粒总数之百分比,然后将处理后的结果按尺寸递增的顺序填入表中。再将下一个最大尺寸的颗粒累积总数减去每一尺寸累积总数,计算每一尺寸的差值百分比。

绘出差值颗粒数与尺寸之间的关系,然后作出一条光滑曲线,此曲线应没有第二个波峰且呈高斯分布(钟形曲线),其最小尺寸与最大尺寸的差值百分比应趋近于 0。

如果观察到上述现象而仪器仍没有达到 D. 12 中分辨力的要求,则说明 APC 需要修理或维护,那么在核实乳胶球的尺寸分布时就需要将尺寸范围更加细化。如果没有观察到上述现象,则有可能是乳胶球或液样的准备存在问题。但是不管引起仪器达不到要求的原因如何,满足本标准的仪器都应该达到 D. 12 中规定的合格的分辨力。

附录 E

(规范性附录)

颗粒计数准确度的鉴定

E.1 当接收新的 APC 时,或者在对 APC 或传感器进行修理和再调整之后,参照图 E.1 鉴定传感器的性能。

E.2 如果分辨力(附录 D 中所测)达到了 D.12 中合格的要求,则继续进行 E.3 的步骤,否则,APC 系统为不合格,需要维修或者更换。

E.3 将 ISO UFTD (见 4.7)悬浮于洁净的稀释液中,配制三个浓度为 1.00 mg/L 的相同液样。

注:由于液样的分析结果要与表 7 中的结果进行比较,所以,液样中粉末的浓度必须准确,这一点非常重要。若液样的配制或者计数不准确,将会使分析结果与表 7 中的结果产生偏差,从而导致本来合格的传感器被判为不合格。三个浓度为 1.00 mg/L 的 ISO UFTD 液样也可以采用 A.4 中制备的浓缩液进行配制,若采用这种方法时,必须非常小心,以避免由称重、体积测量和沉淀等带入的误差。另一方面,还可以考虑从具有资格的可靠的地方购买 1.00 mg/L UFTD 液样。

E.4 超声弥散液样至少 30 s,然后在振动台上振动至少 1 min,以使粉末弥散。在液样被分析之前,必须保持液样一直振动。

E.5 将 APC 设置为累积计数模式,对至少 6 种小于或等于 15 μm 的不同尺寸,设置阈值电压。但这些阈值电压应大于 1.5 倍的仪器阈值噪声电压,且应包括所需的最小尺寸以及 5 μm (c)和 10 μm (c)。使用先前在第 6 章中得到的校准曲线来确定这些尺寸的相应阈值电压。如果传感器对这些尺寸中的一个或多个不能计数,则在这个范围内选择替代尺寸。

E.6 将流速调至工作流速。

E.7 用真空或者超声方法除去液样中的气体,直至气泡上升至液面,然后连续进行 5 次颗粒计数,每次计数体积至少为 10 mL,且液样中最小尺寸的颗粒数至少为 10 000 个。如果数据满足 6.3 中的要求,则继续进行 E.8 的步骤。

否则,则有可能是分析技术中存在误差,此时应舍弃所测数据,采取相应的修正措施后(见 6.3 注),重复第 E.3 到 E.7 的步骤。

E.8 重复 E.4 至 E.7 的步骤,直至三个液样全部分析完毕。

E.9 对于每个颗粒尺寸,计算颗粒浓度的平均值(\bar{X}),并利用下式计算三个液样的变动系数(COV, %):

$$\text{COV} = \frac{100}{\bar{X}} \sqrt{\frac{n \sum_{i=1}^n X_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n X_i \right)^2}{n(n-1)}}$$

式中:

X_i ——第 i 次液样相应尺寸的平均颗粒浓度;

n ——液样总数(本附录中)。

若每一尺寸的 COV 小于表 8 中相应的值,那么则将每一尺寸的平均值与表 7 中相应的范围进行比较,如果所有 6 个尺寸的平均值(\bar{X})都在表 7 中给定的范围内,则传感器的性能鉴定合格。在表 3 中,报告每个尺寸的公布颗粒浓度和平均颗粒浓度。

若 COV 过大,则删除这些数据并且推测液样制备或分析技术存在误差。在采取相应修正措施后,重复 E.3 至 E.9 的步骤。

对于大于或等于 5 μm (c)的颗粒尺寸,如果平均颗粒浓度(\bar{X})超出了表 7 中的范围,则 APC 系统不合格,需要维修或更换。但另一方面,也可能是校准中用于制备或分析鉴定液样的程序中存在误差,如果是后一种情况,应确定误差并修正后重复附录 E。

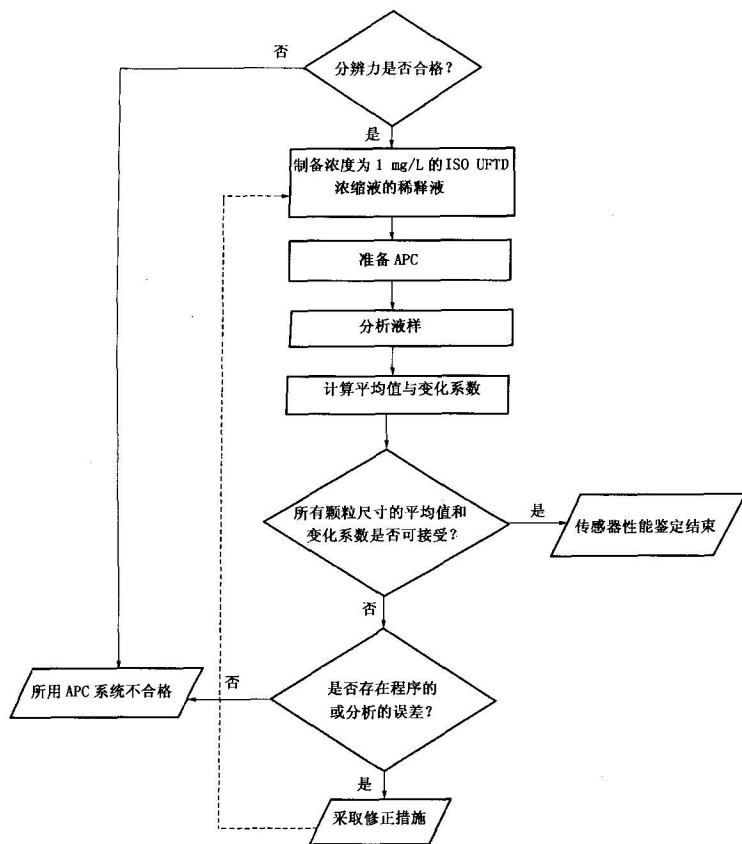


图 E.1 颗粒计数准确度的鉴定

附 录 F
(规范性附录)
二次校准悬浮液

F.1 参照图 F.1,为了制备二次校准悬浮液,需要一台使用 NIST 一次校准悬浮液,按照第 5 和第 6 章校准过的 APC 作为标准仪器,使用二次校准悬浮液校准的 APC 是不能作为标准仪器的。按本附录制备的二次校准悬浮液,可代替 NIST 一次校准悬浮液,用于其他目的的尺寸校准。

出于经济或其他原因,当希望使用二次校准悬浮液来代替 NIST 一次校准悬浮液时,应按照本附录的方法制备二次校准悬浮液。例如,若有多台仪器需要校准,利用二次校准悬浮液可能更切合实际。

F.2 用经过验证的多次通过试验系统(见 GB/T 18853)或类似的系统来制备最少 30 个二次校准悬浮液,且系统能混合悬浮液的总体积至少为 8 L,使用 ISO MTD (见 4.6)来制备二次校准悬浮液,用洁净稀释液(见 4.2)作为载体。粉末的浓度应约为 2 mg/L,但颗粒浓度不应超过传感器重合误差极限的 25%,将依据本方法制备的液样取出并装入洁净的容器中,然后用盖子将容器口封上(见 4.9)。

由于试验粉末批与批之间可能存在变动性。因此推荐使用与配制 NIST 一次校准悬浮液同批的粉末来制备二次校准悬浮液,这种粉末可以买到,如 NIST 的标准物质 8631(RM 8631)。

注:二次校准悬浮液的贮藏期限与 NIST 一次校准悬浮液的有效期一样。

F.3 依据第 5 和第 6 章,使用 NIST 一次校准悬浮液(见 4.4)校准 APC。

用于制备二次校准悬浮液的 APC 应满足本标准所述的所有 APC 的性能要求,若有多台仪器可供选择,就重合误差、阈值噪声水平、分辨率等考虑,应使用性能最好的仪器。

F.4 按 6.2 所述的准则,选择颗粒尺寸和相应的阈值电压。

F.5 按 6.2 和 6.3 所述,分析 F.2 中制备的液样,每 5 个液样分析一个。

按 6.3 所述的准则,判断每个液样的颗粒计数的数据,如果 D_Q 小于表 8 中相应的值,则认为此液样的数据合格;如果 D_Q 过大,则有可能是分析技术存在误差,此时应舍弃该数据,采取相应的措施(见 6.3 的注)后分析下一个连续液样。

对于每一设定的阈值,使用 E.9 中所示的方程计算颗粒平均值、标准偏差和变动系数。

如果每一设定阈值的 COV 小于表 8 中给定的相应值,则颗粒平均值、标准偏差和相应的尺寸就代表了这些二次校准悬浮液的尺寸分布,并能用于对其他颗粒计数器进行二次校准,将所需的数据填入表 6 中。

否则,应重新评价液样的制备程序,采取相应的措施后重复 F.2 至 F.5 的步骤。

不能收集和重复使用一次和二次校准液样。

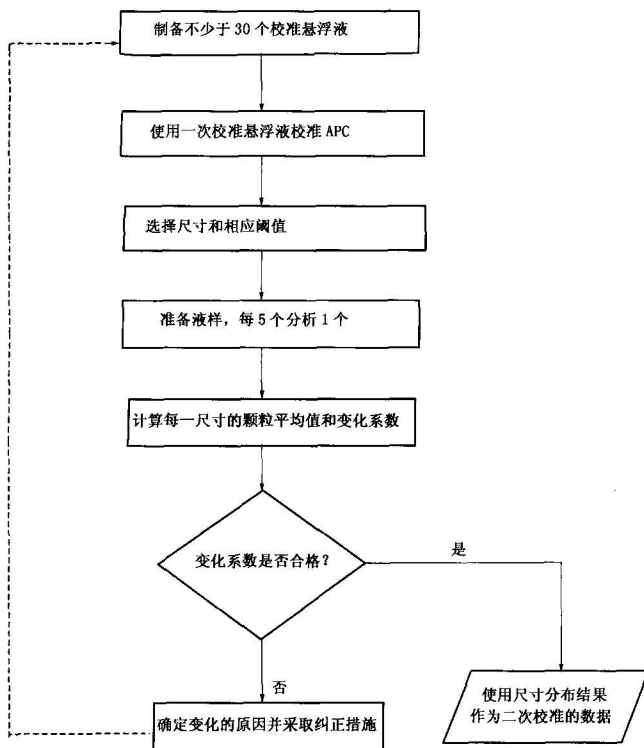


图 F.1 二次校准悬浮液的制备

附录 G

(资料性附录)

计 算 实 例

例 1: 数据质量准则的计算(见 6.3)

如 6.3 所述, 分析校准液样后, 得到 5 组颗粒数, 在第一通道, 计数值为 35 710、35 283、35 345、35 389 和 43 522。采用 6.3 中给出的数据质量准则, 判定所得结果在校准中是否可以作为合格数据。

1) 找出 X_{\max} , X_{\min} 和 \bar{X}

$$X_{\max} = 43\,522, X_{\min} = 35\,283$$

$$\bar{X} = \frac{35\,710 + 35\,283 + 35\,345 + 35\,389 + 43\,522}{5} = 37\,050$$

2) 计算 D_Q 值

$$D_Q = \frac{100(X_{\max} - X_{\min})}{\bar{X}} = \frac{100(43\,522 - 35\,283)}{37\,050} = 22.24$$

3) 将 D_Q 值与所允许的最大差值百分比进行比较

见表 8, 由于 $\bar{X} = 37\,050$, 因此所允许的最大差值百分比应从平均值 \bar{X} 大于 10 000 的行与 6.3 列中选取。由此, 所允许的最大 D_Q 值为 11.0, 而 D_Q 的计算值大于此值, 因而判定数据不合格, 必须作为可疑数据进一步检验。

4) 检验可疑的数据

观察原始数据, 可以看出, 前 4 个数(35 710、35 283、35 345、35 389)相互之间比较接近, 而最后一个数(43 522)却相差较大, 由此将最后一个数作为可疑数据, 故 $X_0 = 43\,522$, 而与可疑数据最接近的数为 35 710, 因而 $X_N = 35\,710$ 。

5) 计算 D_0

$$D_0 = \frac{X_{\max} - X_{\min}}{|X_0 - X_N|} = \frac{43\,522 - 35\,283}{43\,522 - 35\,710} = 1.05$$

6) 确定可疑数据能否从所设数据中剔除

由于计算出的 D_0 小于 1.44, 故可将可疑数据剔除。

7) 使用剩余的 4 个数重新计算 D_Q , 此时, $X_{\max} = 35\,710$, $X_{\min} = 35\,283$

$$\bar{X} = \frac{35\,710 + 35\,283 + 35\,345 + 35\,389}{4} = 35\,432$$

$$D_Q = \frac{100(X_{\max} - X_{\min})}{\bar{X}} = \frac{100(35\,710 - 35\,283)}{35\,432} = 1.20$$

8) 将 D_Q 值与所允许的最大差值百分比进行比较

见表 8, 由于 $\bar{X} = 35\,432$, 因此所允许的最大差值百分比应从平均值 \bar{X} 大于 10 000 的行与 6.3 列中选取。由此, 所允许的最大 D_Q 值为 11.0, 而 D_Q 的计算值小于此值, 因而当前数据合格, 可使用新的平均值 \bar{X} 继续进行校准程序。

例 2: 重合误差程序的回归方程(见 B.7)

1) 重合误差程序按附录 B 所述在 1.5 倍的阈值噪声电压上完成, 其部分结果如表 G.1 所示。

2) 因为仅有 0% 到 40% 的数据能够用于回归, 故而可用于确定理论浓度和实测浓度理论关系的数据点数为 5 个 ($N=5$, 即 0%、10%、20%、30% 与 40% 的数据)。

表 G.1 例 2 的数据

供应商推荐浓度极限的百分比/%	粉末浓度 $c/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	实测浓度 $\bar{X}/\text{颗粒数} \cdot (\text{mL})^{-1}$
0	0	6.6
10	0.12	1 654
20	0.25	3 347
30	0.28	3 857
40	0.40	5 235
50	0.48	6 286

计算: $\sum \bar{X}$ 、 $\sum c$ 、 $\sum c\bar{X}$ 、 $\sum c^2$ 和 $\sum \bar{X}^2$

$$\sum \bar{X} = 6.6 + 1\,654 + 3\,347 + 3\,857 + 5\,235 = 14\,099.6$$

$$\sum c = 0 + 0.12 + 0.25 + 0.28 + 0.40 = 1.05$$

$$\sum c\bar{X} = (0 \times 6.6) + (0.12 \times 1\,654) + (0.25 \times 3\,347) + (0.28 \times 3\,857) + (0.40 \times 5\,235) = 4\,209$$

$$\sum c^2 = (0.00)^2 + (0.12)^2 + (0.25)^2 + (0.28)^2 + (0.40)^2 = 0.315\,3$$

$$\sum \bar{X}^2 = (6.6)^2 + (1\,654)^2 + (3\,347)^2 + (3\,857)^2 + (5\,235)^2 = 56\,219\,843$$

3) 计算回归方程的 m 、 b 和 r

$$m = \frac{N(\sum c\bar{X}) - (\sum c \cdot \sum \bar{X})}{N\sum c^2 - (\sum c)^2} = \frac{(5 \times 4\,209) - (1.05 \times 14\,099.6)}{(5 \times 0.315\,3) - (1.05)^2} = 13\,167$$

$$b = \frac{\sum \bar{X}}{N} - \frac{m \sum c}{N} = \frac{10\,499.6}{5} - \frac{13\,165 \times 1.05}{5} = 54.8$$

$$r = \frac{N\sum c\bar{X} - (\sum c \sum \bar{X})}{\sqrt{[N\sum c^2 - (\sum c)^2][N\sum \bar{X}^2 - (\sum \bar{X})^2]}} = \frac{(5 \times 4\,209) - (14\,099.6 \times 1.05)}{\sqrt{[(5 \times 0.315\,3) - 1.05^2][(5 \times 56\,219\,843) - 14\,099.6^2]}} = 0.999$$

4) 使用回归方程计算理论浓度 X_i , 作为 50% (0.48 mg/L) 的浓度

$$X_i = mc + b = (13\,165 \times 0.48) + 54.8 = 6\,375$$

例 3: 半计数设置的确定 (见 D.5)

1) APC 采用差分计数模式, 前四通道的阈值设置按 D.3 中所述进行调整, 直至得出表 G.2 的结果。APC 的噪声电压为 3.0 mV。

2) 计算 D 值

$$D = 100(1 - \frac{N_2}{N_3}) = 100 \times \left(1 - \frac{29\,592}{30\,250}\right) = 2.18\%$$

3) 由于 D 的绝对值小于 3%, 满足半计数条件, 因而第 3 通道的阈值设置即为相对应的乳胶球尺寸。

表 G.2 例 3 的数据

通道	注释	阈值设定/mV	差值颗粒数 N_i
1	1.5 倍噪声电压	$1.5 \times 3.0 = 4.5$	953
2	第 3 通道设置值的 0.72 倍	$0.72 \times 57.8 = 41.6$	29 592
3	乳胶球的中值尺寸	57.8	30 250
4	第 3 通道设置值的 1.32 倍	$1.32 \times 57.8 = 76.3$	1 774

例 4:分辨力的确定(见 D. 10 与 D. 11)

1) 在前面的例子中,利用 6.8 中确定的校准曲线得出了半计数的设置值,从而找出相应于颗粒尺寸为 $13.12 \mu\text{m(c)}$ ($d=13.12 \mu\text{m}$) 的此值。然后根据 D. 7 重新调整前五通道的阈值,所得结果如表 G. 3 所示。

表 G. 3 例 4 的数据

通道	注释	设置值/mV	尺寸/ $\mu\text{m(c)}$	差值颗粒数 N_i
A	通道 C 的 0.72 倍	$0.72 \times 57.8 = 41.6$	10.91	304
B	乳胶球尺寸的 0.9 倍	48.1	$0.9 \times 13.12 = 11.81$	29 946
C	半计数设置值	57.8	13.12	23 879
D	乳胶球尺寸的 1.1 倍	68.4	$1.1 \times 13.12 = 14.42$	4 713
E	通道 D 的 1.32 倍	$1.32 \times 57.8 = 76.3$	15.30	1 774

2) 计算 s_L 与 s_R

由结果知: $d=13.12 \mu\text{m(c)}$ 、 $N_A=304$ 、 $N_B=29\,946$ 、 $N_C=23\,879$ 、 $N_D=4\,713$

$$s_R = \frac{d}{6\ln[1 + 2(N_C/N_D)]} = \frac{13.12}{6\ln[1 + 2(\frac{23\,879}{4\,713})]} = 0.91 \mu\text{m(c)}$$

$$s_L = \frac{d}{6\ln[1 + 2(N_B/N_A)]} = \frac{13.12}{6\ln[1 + 2(\frac{29\,946}{304})]} = 0.41 \mu\text{m(c)}$$

3) 计算 R_L 与 R_R

供应商提供的乳胶球的标准偏差 s_f 为 $0.039 \mu\text{m}$,

$$R_L = \frac{100 \sqrt{s_L^2 - s_f^2}}{d} = \frac{100 \sqrt{0.41^2 - 0.039^2}}{13.12} = 3.11$$

$$R_R = \frac{100 \sqrt{s_R^2 - s_f^2}}{d} = \frac{100 \sqrt{0.91^2 - 0.039^2}}{13.12} = 6.93$$

4) 比较 R_L 与 R_R ,以确定分辨力 R

由于 R_R 大于 R_L ,因此 $R=R_R$,故而仪器的分辨力为 6.93%,在附录 D 仪器性能的要求范围之内。

上海罗湾实业有限公司

ShangHai LUWATECH Industrial Co.,Ltd

地址:上海浦东新区康桥东路333号9栋

TEL:13917337146 (微信) 021-58073569

E-mail:maorong.long@luowansy.com

<https://luwatech.1688.com>

<http://www.luowansy.com>

<http://www.luwatech.com.cn>

颗粒计数器专业供应商