



中华人民共和国国家标准

GB/T 44147—2024

液相色谱与原子荧光光谱联用仪 性能测试方法

The method of performance testing for liquid chromatography coupled atomic
fluorescence spectrometer

2024-06-29发布

2025-01-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会

发布

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作指导第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中华人民共和国科学技术部提出。

本文件由全国仪器分析测试标准化技术委员会(SAC/TC 481)归口。

本文件起草单位：中国分析测试协会、北京博晖创新生物技术集团股份有限公司、中国计量科学研究院、清华大学、中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所、北京海光仪器有限公司、北京普析通用仪器有限责任公司、上海烟草集团北京卷烟厂有限公司。

本文件主要起草人：周志恒、舒迪、唐一川、汪正范、刘霁欣、邢志、王成远、宗林茂、刘海涛、陈国伟、芦楠。



液相色谱与原子荧光光谱联用仪 性能测试方法

1 范围

本文件描述了液相色谱与原子荧光光谱联用仪性能测试的方法。
本文件适用于液相色谱与原子荧光光谱联用仪性能的测试。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

- GB/T 4842 氩
- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 32267 分析仪器性能测定术语
- JJG 1151 液相色谱-原子荧光联用仪

3 术语和定义

GB/T 32267、JJG 1151界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

基线漂移 baseline drift

在规定的工作条件下和时间内，基线的缓慢变化。

[来源：GB/T 32267—2015,2.20]

3.2

分离度 resolution

相邻两色谱峰的分离程度，即两个组分保留时间之差除以其平均峰宽值。

[来源：GB/T 32267—2015,7.47,有修改]

3.3

长期稳定性 long-term stability

仪器在较长时间内不同时段，在规定的时间内连续测量同一样品的结果的稳定程度。

注：一般以测定值结果的合并相对标准偏差表示。

[来源：GB/T 32267—2015,6.30]

4 试剂和材料

- 4.1 盐酸(HCl): 优级纯。
- 4.2 硝酸(HNO₃): 优级纯。
- 4.3 氢氧化钾(KOH): 分析纯。

4.4 硼氢化钾(KBH_4): 分析纯。

4.5 磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$): 分析纯。

4.6 氨水($\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$): 分析纯。

4.7 水: 符合GB/T 6682中规定的实验室一级水。

4.8 试验用标准储备溶液, 均使用标准物质/标准样品进行逐级稀释。砷酸根 $[\text{As}(\text{V})]$ 、亚砷酸根 $[\text{As}(\text{III})]$ 、一甲基砷(MMA)、二甲基砷(DMA)、砷甜菜碱(AsB)、砷胆碱(AsC), 制备方法按附录A。

4.9 氩气: 符合GB/T 4842要求, 体积分数 $\geq 99.99\%$ 。

4.10 载流: 盐酸与水按体积比5:95混合均匀。量取50 mL 盐酸, 缓缓加入950 mL水中。

4.11 还原剂: 硼氢化钾-氢氧化钾溶液, 称取5.0 g 氢氧化钾溶于约200 mL水, 加入20.0 g 硼氢化钾并使之溶解, 用水稀释至1000 mL, 摇匀, 用时现配。

4.12 流动相包括以下3种:

- a) 等度流动相: 磷酸二氢铵溶液(15 mmol/L): 称取1.70 g 磷酸二氢铵, 溶于1000 mL中, 以氨水调节pH至6.0, 经0.45 μm 水系滤膜过滤后, 于超声波清洗器中超声脱气30 min;
- b) 流动相A: 磷酸二氢铵溶液(2 mmol/L): 称取0.23 g 磷酸二氢铵, 溶于1000 mL水中, 以氨水调节pH至8.5, 经0.45 μm 水系滤膜过滤后, 于超声波清洗器中超声脱气30 min;
- c) 流动相B: 磷酸二氢铵溶液(60 mmol/L): 称取6.90 g 磷酸二氢铵, 溶于1000 mL水中, 以氨水调节pH至8.0, 经0.45 μm 水系滤膜过滤后, 于超声波清洗器中超声脱气30 min。

5 仪器

5.1 分析天平, 准确度级别为I级, 实际标尺分度值不大于0.1 mg。

5.2 砷(As)原子荧光专用空心阴极灯。

5.3 超声波清洗器: 功率 $P\geq 500\text{ W}$, 超声频率40 kHz~130 kHz。

5.4 溶剂过滤器: 抽气速率不小于30 L/min。

5.5 微孔滤膜: 水相0.45 μm 。

5.6 进样阀: 带100 μL 定量环。

5.7 强阴离子交换色谱柱。

5.8 微量进样针或液相自动进样器: 进样量大于100 μL 。

6 工作条件

6.1 环境温度: 15 $^{\circ}\text{C}$ ~30 $^{\circ}\text{C}$ 。

6.2 相对湿度: 小于80%。

6.3 供电电源: 交流(220 \pm 22) V, 频率(50 \pm 1) Hz, 并有良好接地。

6.4 室内明亮且无日光直射、整洁、无尘、无腐蚀性气体, 有良好的通风装置。

6.5 无影响仪器使用的振动和电磁干扰。

7 性能指标的测定

7.1 试验条件

7.1.1 在试验前将仪器预热30 min并调整至最佳工作状态。

7.1.2 设置负高压为200 V~500 V。

7.1.3 灯工作电流为20 mA~120 mA。

- 7.1.4 液相泵流量为0.5 mL/min~5.0 mL/min。
- 7.1.5 所有性能指标的测定均在同一试验条件下完成。

7.2 基线漂移及噪声

进等度流动相、载流及还原剂，连续测量30 min。将30 min 内测定结果的荧光强度初始值、最大值和最小值、最大相邻峰-峰值，按公式(1)计算出结果表示基线漂移。按公式(2)计算出结果表示基线噪声。

$$\delta = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_0} \times 100\% \dots\dots\dots (1)$$

式中：
δ ——基线漂移；
I max——30 min内测得荧光强度最大值；
I ——30 min 内测得荧光强度最小值；
I₀。——荧光强度的初始值。

$$\epsilon = \frac{N}{I_0} \times 100\% \dots\dots\dots (2)$$

式中：
E ——基线噪声；
N——30 min内测得最大相邻采样点的差值。

7.3 最小检测量

7.3.1 试剂

10 ng/mL的 As(III)、DMA、MMA、As(V)混合标准溶液，按A.4 制备。

7.3.2 试验程序

高压输液泵流量1.0 mL/min，等度流动相淋洗至基线稳定，对40 ng/mL 试样(进样量100 μ L)进行测量，采集色谱图，记录色谱图中4个组分的峰高。按公式(3)分别计算4个组分的最小检测量(ng)。

$$C_i = \frac{2NpV}{1\ 000H_i} \dots\dots\dots (3)$$

式中：
C_i——第i 个(i 为1~4)组分的最小检测量，单位为纳克(ng)；
N ——30 min内测得最大相邻采样点的差值；
p—— 标准溶液的质量浓度，单位为纳克每毫升(ng/mL)；
H_i—— 第 i 个(i 为1~4)组分的色谱峰高(mV)；
V ——进样体积，单位为微升(μ L)。

7.4 重复性和长期稳定性

7.4.1 试剂

100 ng/mL的 As(III)、DMA、MMA、As(V)混合标准溶液，按A.4 制备。

7.4.2 重复性试验程序

高压输液泵流量1.0 mL/min，等度流动相淋洗至基线稳定，对100 ng/mL 试样(进样量100 μ L)进

行连续7次重复测量，记录 As(III) 峰高值(或峰面积值)，记录各个峰保留时间。将保留时间代入公式(4)计算结果表征为定性重复性，将As(III) 峰高(或峰面积)测试数据代入公式(4)计算结果表征为定量重复性。

$$R = \frac{1}{\bar{I}} \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (I_i - \bar{I})^2}{n-1}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中：
R——定性或定量重复性；
I——第i次测得的保留时间或峰高(或峰面积)；
 \bar{I} ——7次测量保留时间或峰高(或峰面积)测量值的算术平均值；
n——测量次数，n=7。

7.4.3 长期稳定性试验程序

高压输液泵流量1.0 mL/min，等度流动相淋洗至基线稳定，对100 ng/mL 试样(进样量100 μ L) 进行测量，采集色谱图，记录色谱图中As(III) 的峰高值(或峰面积值)，每间隔15 min 进行一次测试，连续测试次数大于11次，将 As(III) 峰面积(或峰高)测试数据代入公式(5)计算结果表征为长期稳定性。

$$S = \frac{1}{\bar{I}} \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (I_i - \bar{I})^2}{n-1}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中：
S——长期稳定性；
I_i——第i次测量As(III) 的峰高(或峰面积)；
 \bar{I} ——n次测量As(III) 的峰高(或峰面积)测量值的算术平均值，n=11。

7.5 线性

7.5.1 试剂

As(III)、DMA、MMA、As(V)混合标准溶液，按A.4 制备。

7.5.2 试验程序

高压输液泵流量1.0 mL/min，等度流动相淋洗至基线稳定，按A.4 中配置的质量浓度进行测量(进样量100 μ L)。分别对标准样品中每一浓度点进行3次平行测定，取算术平均值后，按一元线性回归方程求出工作曲线的相关系数r。

7.6 分离度

7.6.1 试剂

试剂1:100 ng/mL 的 As(III)、DMA、MMA、As(V)混合标准溶液，按A.4 制备。
试剂2:100 ng/mL 的 As(III)、DMA、MMA、As(V)、AsB、AsC混合标准溶液，按A.5 制备。

7.6.2 等度分离度试验程序

高压输液泵流量1.0 mL/min, 等度流动相淋洗至基线稳定, 对100 ng/mL 试样1(进样量100 μ L) 进行测量, As(III)、DMA、MMA、As(V)采集完成后, 分别记录各个相邻组分的保留时间与峰底宽, 共

3组，按公式(6)计算等度分离度。

$$R_{\text{e}} = \frac{2[t(R_2)_i - t(R_1)_i]}{W_{1i} + W_{2i}} \dots\dots\dots (6)$$

式中：
R——第 i 组(i 为1~3)的等度分离度；
t(R₂)——第 i 组相邻两个色谱峰中保留时间大的组分的保留时间，单位为分(min)；t(R₁)；——第 i 组相邻两个色谱峰中保留时间小的组分的保留时间，单位为分(min)；W——第 i 组相邻两个色谱峰中保留时间小的组分的峰底宽，单位为分(min)；
W₂；——第 i 组相邻两个色谱峰中保留时间大的组分的峰底宽，单位为分(min)。

7.6.3 梯度分离度试验程序

梯度分离度试验的梯度洗脱程序参见表1。

表 1 梯度洗脱程序

组成	时间/min					
	0	8	10	20	22	32
流动相A/%	100	100	0	0	100	100
流动相B/%	0	0	100	100	0	0

高压输液泵流量1.0 mL/min， 梯度流动相A 淋洗至基线稳定，按表1梯度洗脱程序对100 ng/mL 试样2(进样量100 pL) 进行测量，AsC、AsB、DMA、MMA、As(III)、As(V)采集完成后，分别记录各个 相邻组分的保留时间与峰底宽，共5组，按公式(7)计算梯度分离度。

$$R_{\text{e}} = \frac{2[t(R_2)_i - t(R_1)_i]}{W_{1i} + W_{2i}} \dots\dots\dots (7)$$

式中：
Rc——第 i 组(i 为1~5)的梯度分离度；
t(R₂)；——第i 组相邻两个色谱峰中保留时间大的组分的保留时间，单位为分(min)；t(R₁)，——第 i 组相邻两个色谱峰中保留时间小的组分的保留时间，单位为分(min)；
W——第 i 组相邻两个色谱峰中保留时间小的组分的峰底宽，单位为分(min)；
W₂——第 i 组相邻两个色谱峰中保留时间大的组分的峰底宽，单位为分(min)。

附录 A
(规范性)

液相色谱与原子荧光光谱联用仪测试用标准溶液的制备

A.1 玻璃器皿的处理

- A.1.1 将所用的玻璃器皿用清水冲洗干净，然后用 (3+7) 硝酸浸泡24 h。
- A.1.2 用清水冲洗干净后，再用实验室一级水冲洗3次~4次。
- A.1.3 洗净的玻璃器皿干燥后备用。

A.2 标准储备溶液

选用以下标准物质/标准样品：砷酸根[As(V)]、一甲基砷(MMA)、二甲基砷(DMA)、亚砷酸根[As(III)]、砷甜菜碱(AsB)、砷胆碱(AsC)。

A.3 标准使用液的制备

- A.3.1 As(V)(1 μg/mL,以 As 计)标准使用液的制备：用移液器准确吸取A.2 中 As(V) 标准储备溶液配制成1 μg/mL 的标准使用液，用水稀释至刻度，摇匀，于冰箱中保存。
- A.3.2 MMA(1 pg/mL,以As 计)标准使用液的制备：用移液器准确吸取A.2 中 MMA 标准储备溶液配制成1 μg/mL 的标准使用液，用水稀释至刻度，摇匀，于冰箱中保存。
- A.3.3 DMA (1 pg/mL, 以As 计)标准使用液的制备：用移液器准确吸取A.2 中 DMA 标准储备溶液配制成1 μg/mL 的标准使用液，用水稀释至刻度，摇匀，于冰箱中保存。
- A.3.4 As(III)(1 pg/mL,以 As 计)标准使用液的制备：用移液器准确吸取A.2 中 As(III) 标准储备溶液配制成1 μg/mL 的标准使用液，用水稀释至刻度，摇匀，于冰箱中保存。
- A.3.5 AsB (1 pg/mL, 以 As 计)标准使用液的制备：用移液器准确吸取A.2 中 AsB 标准储备溶液配制成1 μg/mL 的标准使用液，用水稀释至刻度，摇匀，于冰箱中保存。
- A.3.6 AsC(1 pg/mL,以 As 计)标准使用液的制备：用移液器准确吸取A.2 中 AsC 标准储备溶液配制成1 μg/mL 的标准使用液，用水稀释至刻度，摇匀，于冰箱中保存。

A.4 检测技术指标用标准溶液

As(V)、As(III)、MMA、DMA混合标准溶液的制备见表 A.1。

表 A.1 As(V)、As(III)、MMA、DMA 混合标准溶液的制备

配制4种混合溶液的质量浓度 ng/mL	加入1 pg/mL As (III) 的体积 mL	加入1 pg/mL As (V) 的体积 mL	加入1 pg/mL MMA 的 体 积 mL	加入1 pg/mL DMA的体积 mL	实验室一级水 稀释至体积 mL
10	0.1	0.1	0.1	0.1	10
20	0.2	0.2	0.2	0.2	10
40	0.4	0.4	0.4	0.4	10
60	0.6	0.6	0.6	0.6	10
80	0.8	0.8	0.8	0.8	10
100	1	1	1	1	10

A.5 梯度分离度用标准溶液

AsB、AsC、As(V)、As(III)、MMA、DMA混合梯度标准溶液的制备见表 A.2。

表 A.2 AsB、AsC、As(V)、As(III)、MMA、DMA 混合梯度标准溶液的制备

配制6种混合 溶液的质量浓度 ng/mL	加入1 pg/mL AsC的体积 mL	加入1 pg/mL AsB的体积 mL	加入1 pg/mL As (III) 的体积 mL	加入1 pg/mL As (V) 的体积 mL	加入1pg/mL MMA的体积 mL	加入1 pg/mL DMA的体积 mL	实验室一级水 稀释至体积 mL
100	1	1	1	1	1	1	10

参 考 文 献

[1] GB/ T 32267—2015 分析仪器性能测定术语

