



T/CAIA

# 中国分析测试协会标准

T/CAIA/YQ004-2018

---

## 液相色谱与原子荧光光谱联用仪 性能测试方法

Performance testing method for liquid chromatograph coupled  
with atomic fluorescence spectrometer

2018-12-28 发布

2019-03-01 实施

---

中国分析测试协会发布

# 前 言

本标准按照 GB/T1.1-2009 给出的规则起草。

本标准由中国分析测试协会标准化委员会提出并归口。

本标准负责起草单位：中国分析测试协会、北京博晖创新生物技术股份有限公司。

本标准主要起草人：周志恒、李飞、宗林茂、刘海涛、汪正范

# 液相色谱与原子荧光光谱联用仪性能测试方法

## 1 范围

本标准规定了液相色谱与原子荧光光谱联用仪性能测试的方法。

本标准适用于液相色谱与原子荧光光谱联用仪性能的测试和评价。

## 2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是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 13966 分析仪器术语

GB/T 26792 高效液相色谱仪

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

## 3 术语与定义

GB/T 13966 确立的以及下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1 静态基线稳定性 static base line stability

仪器在 30min 内静态基线的漂移及噪声。

### 3.2 最小检测量 minimum detectable concentration

表征分析方法的最高检测能力。

### 3.3 线性 linearity

仪器的输出与输入呈一次函数关系的线性动态范围，用一元线性回归方程所计算出的相关系数  $r$  来表示。

### 3.4 稳定性 stability

在规定的条件下计量仪器保持其计量特性恒定(不随时间而变化)的能力。这里特指对特定溶液进行连续4h测量的稳定性，用相对标准偏差来表示。

### 3.5 动态基线稳定性 dynamic base line stability

所选基线范围内动态基线的漂移及噪声。

### 3.6 梯度 As (V) 信噪比 gradient As(V) signal to noise ratio

梯度洗脱后, As (V) 信噪比。

## 4 试剂和材料

### 4.1 试剂

4.1.1 盐酸（优级纯）HCl；

4.1.2 硝酸（优级纯）HNO<sub>3</sub>；

4.1.3 甲醇（色谱醇）CH<sub>3</sub>OH；

4.1.4 氢氧化钾（分析纯）KOH；

4.1.5 硼氢化钾（质量分数不小于 95%）KBH<sub>4</sub>；

4.1.5.1 硼氢化钾与硼氢化钠可互相代替使用，但因钾盐相对分子质量大，故应进行浓度换算以保持硼氢根的量一致，换算系数为 0.7（即硼氢化钾溶液 20g/L 浓度相当于硼氢化钠溶液 14g/L 的浓度）。

4.1.5.2 硼氢化钾溶液（20g/L）：称取 5g 氢氧化钾溶于约 200mL 实验室一级水，加入 20g 硼氢化钾并使之溶解，用实验室一级水稀释至 1000mL，摇匀，用时现配。

4.1.6 磷酸二氢铵（分析纯）NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>；

4.1.7 甲酸（分析纯）HCOOH；

4.1.8 实验室一级水；

4.1.9 试验用各种元素的标准贮备溶液，均应使用国家认可的一级标准物质进行逐级稀释。砷酸根（AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>）、亚砷酸根（AsO<sub>3</sub><sup>3-</sup>）；一甲基砷（MMA）、二甲基砷（DMA），制备方法见附录 A。

### 4.2 材料

4.2.1 氩气（体积分数不小于 99.99%）；

4.2.2 带100μL定量环的进样阀；

4.2.3 阴离子色谱柱（250mm×4.1mm，10μm）；

4.2.4 微量进样针 ( $\geq 200\mu\text{L}$ )。

## 5 仪器

5.1 分析天平：准确度级别为 I 级，实际标尺分度值 0.1 mg；

5.2 经计量检定检验合格的容量瓶、移液管、移液器、烧杯、称量瓶等；

5.3 砷 (As) 原子荧光专用空心阴极灯；

5.4 超声波清洗器 (功率 $\geq 500\text{W}$ , 超声频率 40KHz-130KHz)；

5.5 溶剂过滤器、微孔滤膜 ( $0.45\mu\text{m}$ ) (带真空泵, 抽气速率 $\geq 30\text{L}/\text{min}$ )。

## 6 条件

### 6.1 仪器工作条件

6.1.1 环境温度： $15^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ ；

6.1.2 相对湿度：应不大于 80%；

6.1.3 供电电源：交流  $220\text{V} \pm 22\text{V}$ ，频率  $50\text{Hz} \pm 1\text{Hz}$ ，并有良好接地；

6.1.4 室内应明亮且无直射光源、整洁、无尘、无腐蚀性气体，有良好的通风装置；

6.1.5 无影响仪器使用的振动和电磁干扰。

### 6.2 试验条件

6.2.1 在试验前将仪器调整至正常工作状态并预热 30min；

6.2.2 设置负高压为 240V 以上；

6.2.3 灯工作电流为  $40\text{mA} \sim 100\text{mA}$ ；

6.2.4 液相泵流量为  $0.5 \sim 5.0\text{mL}/\text{min}$ ；

6.2.4 流动相、标准溶液与试剂配制见附录 A。

## 7 性能指标的测定

所有性能指标均在同一测试条件下完成(梯度泵洗脱程序除外)。

## 7.1 静态基线稳定性

### 7.1.1 设备与材料

- a) 见5.3
- b) 流动相: 磷酸盐缓冲液, 见附录A.4.3;

### 7.1.2 静态基线漂移

测量条件见 6, 启动泵(只用流动相), 连续测量 30min。将 30min 内测定结果取其最大值和最小值, 按公式(1)计算出静态基线漂移。

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

式中:

$\delta$  —— 漂移量, %;

$I_{\max}$  —— 30min内测得荧光强度最大值;

$I_{\min}$  —— 30min内测得荧光强度最小值;

$\bar{I}$  —— 测得荧光强度的算术平均值。

### 7.1.3 静态基线噪声

测量条件见6, 启动泵(只用流动相), 连续测量30min。求取基线峰-峰值表示基线噪声, 以基线噪声与初始值的比值(%)表示。

## 7.2 最小检测量

### 7.2.1 试剂与材料

- a) 流动相: 磷酸盐缓冲液, 见附录A.4.3;
- b) 试样: 10ng/mL的As(III)、DMA、MMA、As(V)混合标准溶液, 见附录A.7。

### 7.2.2 试验程序

将仪器系统连接好，仪器各参数调至最佳状态。测量条件见 6，高压输液泵流量 1.0mL/min，淋洗至基线稳定，对 10ng/mL 试样（100μL）进行测量，采集色谱图，记录色谱图中四个组分的峰高和基线。根据基线噪声，以 DMA 为代表组分按公式（2）计算最小检测量（ng）：

$$D_L = \frac{2N_d c V}{10^3 H} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

$D_L$ ——最小检测浓度，ng；

$N_d$ ——基线噪声，mV；

$c$ ——标准溶液的浓度，ng/mL；

$H$ ——标准溶液的色谱峰高，mV；

$V$ ——进样体积，μL。

### 7.3 重复性

#### 7.3.1 试剂与材料

- a) 流动相：磷酸盐缓冲液，见附录A.4.3；
- b) 试样：100ng/mL的As（III），DMA，MMA，As（V）混合标准溶液，见附录A.7。

#### 7.3.2 试验程序

测量条件见 6，高压输液泵流量 1.0mL/min，淋洗至基线稳定，对 100ng/mL 试样（100μL）进行连续 7 次重复测量，记录峰高或峰面积。定量重复性按公式（3）进行计算。定性重复性按公式（4）进行计算。

$$RSD_I = \frac{1}{I_0} \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^7 (I_i - \bar{I}_0)^2}{7-1}} \times 100\% \dots\dots\dots (3)$$

式中：

$RSD_I$ ——相对标准偏差，%；

$I_i$ ——荧光强度测量值；

$\bar{I}_0$  — 7次测量荧光强度值的算术平均值。

$$RSD_T = \frac{1}{T_0} \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^7 (T_i - \bar{T}_0)^2}{7-1}} \times 100\% \dots\dots\dots (4)$$

$RSD_T$  — 相对标准偏差, %;

$T_i$  — 色谱峰起始时间;

$\bar{T}_0$  — 7次测量色谱峰起始时间的算术平均值。

#### 7.4 线性

测定线性可采用表1中的溶液进行测试, 计算结果。

##### 7.4.1 试剂与材料

- a) 流动相: 磷酸盐缓冲液, 见附录A.4.3;
- b) 试样: As (III), DMA, MMA, As (V) 混合标准溶液, 见附录A.7。

##### 7.4.2 试验程序

测量条件见 6, 高压输液泵流量 1.0mL/min, 淋洗至基线稳定, 用微量进样针(100 $\mu$ L)按表 1 中规定标准曲线的质量浓度进行测量。分别对标准样品进行 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  $r$ 。

表1 线性测量用 As (III), DMA, MMA, As (V) 标准溶液质量浓度

| As (III), DMA, MMA, As (V) 标准溶液质量浓度<br>$\rho/(ng/mL)$ |       |       |       |       |       |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| $C_1$   | $C_2$ | $C_3$ | $C_4$ | $C_5$ | $C_6$ |
| 10  | 20    | 40    | 60    | 80    | 100   |

#### 7.5 等度分离度与动态基线稳定性

##### 7.5.1 试剂与材料

同7.3.1。



7.5.2 试验程序 测量条件见6, 高压输液泵流量1.0mL/min, 淋洗至基线稳定, 对试样(100 $\mu$ L)进行测量, As(III)、DMA、MMA、As(V)采集完成后, 记录DMA和MMA两个组分的保持时间与两色谱峰底宽度, 按公式(5)计算分离度。取测量开始至第一个色谱峰出峰时间之间的基线与最后一个色谱峰结束时间至测量停止的基线, 在所选两段基线中取其最大值最小值, 按公式(6)计算出动态基线漂移。所选基线峰-峰值表示动态基线噪声, 以动态基线噪声与初始值的比值(%)表示。

$$R = \frac{2[t(R_2) - t(R_1)]}{W_1 + W_2} \dots\dots\dots (5)$$

式中:

$R$  — 分离度;

$t(R_2)$  — MMA的保留时间, min;

$t(R_1)$  — DMA的保留时间, min;

$W_1$  — DMA的峰底宽, min;

$W_2$  — MMA的峰底宽, min。

$$\delta = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I} \times 100\% \dots\dots\dots (6)$$

式中:

$\delta$  —— 漂移量%;

$I_{\max}$  —— 所选基线内测得荧光强度最大值;

$I_{\min}$  —— 所选基线内测得荧光强度最小值;

$I$  —— 亚砷酸根色谱峰荧光强度最大值。

## 7.6 梯度As(V)信噪比

### 7.6.1 试剂与材料

- a) 流动相: 磷酸盐缓冲液, 见附录A.4.4, A.4.5;

b) 试样: 100ng/mL的As (III), DMA, MMA, As (V) 混合标准溶液, 见附录A.7。

### 7.6.2 试验过程

梯度洗脱, 测量条件见6, 梯度洗脱程序见附录A中A.8, 高压输液泵流量1.0mL/min, 淋洗至基线稳定, 对试样 (100 $\mu$ L) 进行测量, As (III), DMA, MMA, As (V) 采集完成后, 按公式 (6), 计算As (V) 信噪比。

$$D = \frac{S}{N} \times 100\% \dots\dots\dots (7)$$

式中:

$D$ —As (V) 信噪比, %;

$S$ —As (V) 信号强度;

$N$ — 基线噪声强度。

## 7.7 稳定性

### 7.7.1 试剂与材料

同7.3.1。

### 7.7.2 试验程序

测量条件见 6, 高压输液泵流量 1.0 mL/min, 淋洗至基线稳定, 对 100ng/mL 试样进行测量, 采集色谱图, 记录色谱图中 DMA 的峰高或峰面积, 连续测量 4h, 测量次数大于 24 次, 按公式 (3), (4) 进行计算, 用计算结果的  $RSD$  表征即为稳定性。

附录 A  
(规范性附录)

原子荧光与液相色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30%硝酸浸泡24h。

A.1.2 用清水冲洗干净后，再用实验室一级水冲洗3~4次。

A.1.3 洗净的玻璃器皿干燥后备用。

A.2 试剂

A.2.1 盐酸（优级纯）HCl。

A.2.2 硝酸（优级纯）HNO<sub>3</sub>。

A.2.3 甲醇（色谱纯）CH<sub>3</sub>OH。

A.2.4 氢氧化钾（分析纯）KOH。

A.2.5 硼氢化钾（含量不小于95%）KBH<sub>4</sub>。

A.2.6 磷酸二氢铵（分析纯）NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>。

A.2.7 甲酸（分析纯）HCOOH。

A.2.8 实验室一级水。

A.3 设备与材料

A.3.1 分析天平：准确度级别为I级，实际标尺分度值0.1 mg。

A.3.2 经计量检验合格的容量瓶、移液管、移液器、烧杯等。

A.4 试剂的配制

A.4.1 5%盐酸溶液的配制

取 50 mL 浓盐酸加入到已有适量水的 1000mL 的容量瓶中，加水至刻度。摇匀备用。

A.4.2 20g/L硼氢化钾溶液的配制

称取 5gKOH 加入到已有适量水的 1000mL 的烧杯中，搅拌溶解后，加入 20gKBH<sub>4</sub>，加水至 1000mL，搅匀备用。

#### A. 4. 3 磷酸二氢铵溶液（15mmol/L）

称取 1.7g 磷酸二氢铵，溶于 1000mL 水中，以氨水调节 pH 至 6.0，经 0.45μm 水系滤膜过滤后，于超声水浴中超声脱气 30min。

A. 4. 4 流动相 A：磷酸二氢铵溶液（2mmol/L）：称取 0.23g 磷酸二氢铵，溶于 1000mL 水中，以氨水调节 pH 至 8.5，经 0.45μm 水系滤膜过滤后，于超声水浴中超声脱气 30min。

A. 4. 5 流动相 B：磷酸二氢铵溶液（60mmol/L）：称取 6.90g 磷酸二氢铵，溶于 1000mL 水中，以氨水调节 pH 至 8.0，经 0.45μm 水系滤膜过滤后，于超声水浴中超声脱气 30min。

#### A. 5 标准贮备溶液

A. 5. 1 砷酸根 As(V) 以 As 计：（17.5±0.4）μg/g。

A. 5. 2 一甲基砷 MMA 以 As 计：（25.1±0.8）μg/g。

A. 5. 3 二甲基砷 DMA 以 As 计：（52.9±1.8）μg/g。

A. 5. 4 亚砷酸根 As(III) 以 As 计：（75.7±1.2）μg/g。

均购自国家标准物质研究中心。

#### A. 6 标准使用液的制备

A. 6. 1 砷酸根（1μg/mL，以As计）标准使用液的制备

用移液器准确吸取 A.5.1 砷酸根标准贮备溶液 571μL 于 10 mL 容量瓶中，用实验室一级水稀释至刻度，摇匀，于冰箱中保存。

A. 6. 2 一甲基砷（1μg/mL，以As计）标准使用液的制备

用移液器准确吸取 A.5.2 一甲基砷标准贮备溶液 398μL 于 10mL 容量瓶中，用实验室一级水稀释至刻度，摇匀，于冰箱中保存。

A. 6. 3 二甲基砷（1μg/mL，以As计）标准使用液的制备

用移液器准确吸取 A.5.3 二甲基砷标准贮备溶液 189μL 于 10mL 容量瓶中，用实验室一级水稀释至刻度，

摇匀，于冰箱中保存。

#### A. 6. 4 亚砷酸根（1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，以As计）标准使用液的制备

用移液器准确吸取 A.5.4 亚砷酸根标准贮备溶液 132 $\mu\text{L}$  于 10 mL 容量瓶中，用实验室一级水稀释至刻度，摇匀，于冰箱中保存。

#### A. 7 检测技术指标用标准溶液的制备

表 A. 1 砷酸根、亚砷酸根、一甲基砷、二甲基砷混合标准溶液的制备

| 配制四种混合溶液的质量浓度<br>$\rho/(\text{ng}/\text{mL})$ | 加入 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ As(III)的体积<br>V/mL | 加入 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ As(V)的体积<br>V/mL | 加入 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ MMA 的体积<br>V/mL | 加入 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ DMA 的体积<br>V/mL | 二次蒸馏水或流动相稀释至体积<br>V/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. 8 梯度洗脱程序

表 A. 2 梯度洗脱程序

| 组成            | 时间<br>t/min |     |     |     |     |     |
|---------------|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|
|               | 0           | 8   | 10  | 20  | 22  | 32  |
| 流动相A信号值<br>/% | 100         | 100 | 0   | 0   | 100 | 100 |
| 流动相B信号值<br>/% | 0           | 0   | 100 | 100 | 0   | 0   |