

中华人民共和国国家计量检定规程

JJG 1151—2018

液相色谱-原子荧光联用仪

Liquid Chromatograph-Atomic Fluorescence Spectrometers

2018-06-25 发布

2018-09-25 实施

国家市场监督管理总局 发布

液相色谱-原子荧光联用仪检定规程

Verification Regulation of
Liquid Chromatograph-Atomic
Fluorescence Spectrometers

JJG 1151—2018

归口单位：全国物理化学计量技术委员会

主要起草单位：中国计量科学研究院

参加起草单位：北京吉天仪器有限公司

北京海光仪器有限公司

本规程委托全国物理化学计量技术委员会负责解释

本规程主要起草人：

崔彦杰（中国计量科学研究院）

马 康（中国计量科学研究院）

吴 冰（中国计量科学研究院）

参加起草人：

陈红军（北京吉天仪器有限公司）

刘霁欣（北京吉天仪器有限公司）

杜 江（北京海光仪器有限公司）

李明章（北京海光仪器有限公司）

目 录

引言	(Ⅱ)
1 范围	(1)
2 引用文件	(1)
3 概述	(1)
4 计量性能要求	(1)
5 通用技术要求	(2)
6 计量器具控制	(2)
6.1 检定条件	(2)
6.2 检定项目	(3)
6.3 检定方法	(3)
6.4 检定结果的处理	(5)
6.5 检定周期	(5)
附录 A 砷形态混合标准溶液的配制	(6)
附录 B 检定记录格式(参考)	(7)
附录 C 检定证书/检定结果通知书内页格式(参考)	(9)
附录 D 流动相的配制与密度测量	(12)
附录 E 检定用双阴极空心阴极灯稳定性(暂行)检测方法	(13)

引 言

本规程依据 JJF 1001—2011《通用计量术语及定义》、JJF 1002—2010《国家计量检定规程编写规则》以及 JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》编写。

本规程的技术指标参考了 JJG 705—2014《液相色谱仪》以及 JJG 939—2009《原子荧光光度计》等技术法规。

本规程为首次发布。

液相色谱-原子荧光联用仪检定规程

1 范围

本规程适用于液相色谱-原子荧光联用仪的首次检定、后续检定以及使用中检查。

2 引用文件

本规程引用下列文件：

JJG 705—2014 液相色谱仪

JJG 939—2009 原子荧光光度计

凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本规程；凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本规程。

3 概述

液相色谱-原子荧光联用仪是用于砷（As）、汞（Hg）、硒（Se）等元素的形态、价态检测的仪器。

该仪器的工作原理是利用液相色谱的输液泵以一定的速度把液体样品注入色谱柱，使元素的各个不同形态、价态组分产生物理分离，先后进入混合反应器与还原剂反应，待测物质生成气态组分进入原子化器进行原子化，经激发光源照射后产生荧光，由原子荧光检测器检测出不同形态、价态组分的荧光强度值。

其原理如图 1 所示。

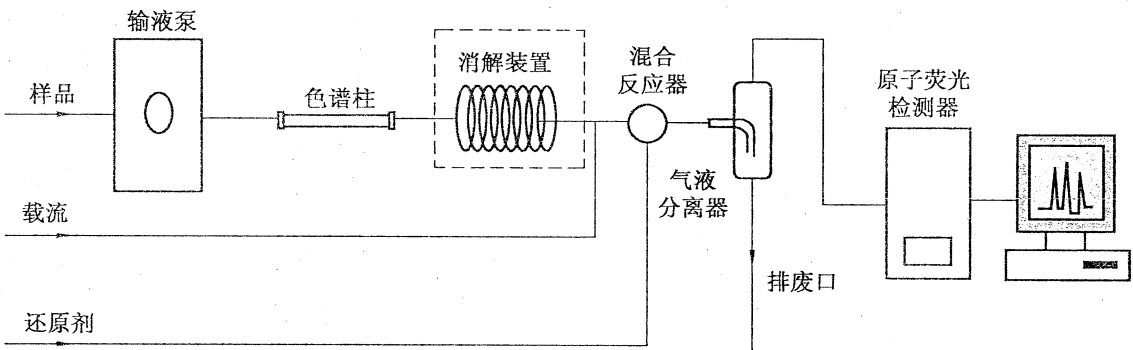


图 1 液相色谱-原子荧光联用仪工作原理图示

4 计量性能要求

液相色谱输液管路接口紧密牢固，在规定的压力范围内无泄漏。液相色谱-原子荧光联用仪的计量性能要求见表 1。

表 1 液相色谱-原子荧光联用仪的主要计量性能指标

计量性能		技术指标		
泵流量设定值最大允许误差 S_s	0.5 mL/min	$\pm 5\%$		
	1.0 mL/min	$\pm 3\%$		
	1.5 mL/min	$\pm 2\%$		
泵流量稳定性 S_R	0.5 mL/min	$\leq 3\%$		
	1.0 mL/min	$\leq 2\%$		
	1.5 mL/min	$\leq 2\%$		
基线漂移		$\leq \pm 5\%/30\text{ min}$		
基线噪声		$\leq 5\%$		
最小检测量		五价砷	一甲基砷	二甲基砷
		$<1.0\text{ ng}$	$<0.7\text{ ng}$	$<0.7\text{ ng}$
测量线性		≥ 0.995		
定性测量重复性		$\leq 2\%$		
定量测量重复性		$\leq 5\%$		
注：1. 二甲基砷——DMA； 2. 一甲基砷——MMA； 3. 五价砷——As（V）。				

5 通用技术要求

仪器应有下列标志：仪器名称、型号、出厂编号、制造厂名、出厂日期等。仪器及附件的所有紧固件应紧固良好，仪器的开关旋钮及按键应能正常工作。

6 计量器具控制

计量器具的控制包括首次检定、后续检定和使用中检查。

6.1 检定条件

6.1.1 检定环境

6.1.1.1 室内温度为 (15~30)℃，湿度为 (10~80)% RH。室内清洁，无易燃、易爆和腐蚀性气体，排风良好。

6.1.1.2 仪器周围无强烈的机械振动和电磁干扰。

6.1.2 检定设备

6.1.2.1 高强度空心阴极灯：As 灯，其起辉性能及稳定性应符合附录 E 的要求。

6.1.2.2 秒表：分度值不大于 0.1 s，需经检定合格。

6.1.2.3 分析天平：最大称样量不小于 100 g，最小分度值不大于 0.1 mg，需经检定

合格。

6.1.2.4 单标线移液管、容量瓶等玻璃量器：A 级。

6.1.3 有证标准物质

国家计量行政部门批准的砷形态标准物质，每种组分浓度范围（0.9~1.1） $\mu\text{g/mL}$ ，扩展不确定度 $U_{\text{rel}} \leq 5\%$ （ $k=2$ ）。

6.2 检定项目

检定项目见表 2。

表 2 检定项目

序号	检定项目	首次检定	后续检定	使用中检查
1	外观检查	+	+	+
2	泵耐压检定	+	—	—
3	泵流量设定值最大允许误差 S_s	+	—	—
4	泵流量稳定性 S_R	+	—	—
5	基线噪声	+	+	+
6	基线漂移	+	+	+
7	最小检测量	+	+	—
8	测量线性	+	—	—
9	定性测量重复性	+	+	+
10	定量测量重复性	+	+	+
注：“+”为应检项目，“—”为可不检项目。 维修后的检定参照后续检定进行。				

6.3 检定方法

6.3.1 外观检查

按照 5 的要求，以目视，手动的方式进行检查。

6.3.2 输液系统的检定

6.3.2.1 泵耐压检定

将仪器各部分连接好，以纯水为流动相，设流量为 0.2 mL/min，按说明书启动仪器，压力平稳后保持 10 min，用滤纸检查各管路接口处是否有湿迹。卸下色谱柱，堵住泵出口端（压力传感器以下），使压力达到最大允许值的 90%，保持 5 min 应无泄漏。

6.3.2.2 泵流量检定

泵流量设定值最大允许误差（ S_s ）及泵流量稳定性 S_R 的检定，检定条件设定参照表 3。

表 3 泵流量设定值最大允许误差和泵流量稳定性

流量设定值/（mL/min）	0.5	1.0	1.5
测量次数	3	3	3
流动相收集时间/min	10	5	5

按表 3 的要求设定流量，启动仪器，压力稳定后，在流动相出口处用洁净称重过的容量瓶收集流动相，同时用秒表计时，收集表 3 规定时间流出的流动相，在分析天平上称重，并按式（1）计算实际流量，按式（2）、式（3）计算 S_S 和 S_R ，密度 ρ 按附录 D 计算。

$$F_m=(W_2-W_1)/(\rho_1 \cdot t) \tag{1}$$

$$S_S=(\overline{F_m}-F_s)/F_s \times 100\% \tag{2}$$

$$S_R=(F_{\max}-F_{\min})/\overline{F_m} \times 100\% \tag{3}$$

式中：

- F_m ——流量实测值，mL/min；
- W_2 ——容量瓶+流动相的质量，g；
- W_1 ——容量瓶的质量，g；
- ρ_1 ——实验温度下流动相的密度，g/cm³；
- t ——收集流动相的时间，min；
- $\overline{F_m}$ ——同一组测量的算术平均值，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。

6.3.3 基线噪声及漂移

按仪器推荐的测量条件设置仪器参数，启动泵（只注入流动相，不进载流及还原剂），待仪器稳定后记录基线 30 min，观察选取基线抖动最大区域，取基线峰-峰值与初始值的比值（%）表示基线噪声；30 min 内基线偏离起始点的值为基线漂移（最大漂移点减起点），以基线漂移与初始值比值（%）30 min 表示。

6.3.4 最小检测量

检测器的最小检测量是由 100 μ L 的 3.0 ng/mL 的 MMA、DMA 和 As（V）标准混合溶液的各组分信号峰高值与进样状态下的噪声相比，按式（4）分别计算每一组分的最小检测量。

$$C_L=\frac{2N_dCV}{1\,000H} \tag{4}$$

式中：

- C_L ——最小检测量，ng；
- C ——各组分浓度，ng/mL；
- N_d ——进样状态下的噪声，荧光强度；

V ——进样体积, μL ;

H ——各组分的信号峰高值, 荧光强度。

注: 此处的噪声 N_d 为实际进样状态下的噪声, 取样品出峰前 1 min 内基线噪声值参与计算。

6.3.5 测量线性

参照附录 A 表 A.1 配制系列标准溶液, 在 6.3.4 条件下对每一浓度点分别进行 3 次平行测定, 对 MMA、DMA 和 As(V) 荧光强度的测量结果分别取算术平均值后, 按线性回归法分别求出各组分工作曲线的相关系数 γ , 取最小的 γ 值作为测量线性。

6.3.6 测量重复性

在进行 6.3.5 条测量时, 对 100 ng/mL 溶液连续进行 7 次重复测量, 分别对 MMA、DMA 和 As(V) 的保留时间 (定性) 及荧光强度 (定量) 测量重复性 (RSD) 分别按式 (5)、式 (6) 进行计算, 取定性/定量结果的最大值作为测量重复性。

$$\text{RSD} = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}}{\bar{X}} \times 100\% \quad (5)$$

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i \quad (6)$$

式中:

$\bar{X}$ ——算术平均值 (定性及定量), min 及荧光强度;

n ——测量次数, $n=7$ 。

6.4 检定结果的处理

按规程的条款检定, 达到规定技术要求的仪器为合格仪器, 发给检定证书; 达不到规定技术要求的仪器为不合格仪器, 发给检定结果通知书, 并注明不合格项目。

6.5 检定周期

检定周期一般不超过 1 年。在此期间内, 仪器经修理或对测量结果有怀疑时, 应及时进行检定。

附录 A

砷形态混合标准溶液的配制

A.1 储备液

有证砷形态混合溶液标准物质，每种组分浓度范围 (0.9~1.1) $\mu\text{g/mL}$ ，扩展不确定度 $U_{\text{rel}} \leq 5\%$ ($k=2$)。

A.2 100 ng/mL 中间液的配制

配制示例：准确移取 A.1 储备液 2.5 mL，以超纯水定容至 25 mL，准确计算三种砷形态样品浓度。

A.3 混合标准系列溶液的配制

用中间液制备得到表 A.1 系列混合标准溶液。

表 A.1 检定用溶液的配制

标样号	加入 A.2 中间液的体积 mL	超纯水最终定容体积 mL	混合溶液各组分标准浓度值 (约为) ng/mL		
			MMA	DMA	As (V)
1	1.0	10	10	10	10
2	2.0		20	20	20
3	4.0		40	40	40
4	8.0		80	80	80
5	10.0		100	100	100

附录 B

检定记录格式（参考）

仪器名称		型 号	
温度		相对湿度	
制造厂		出厂编号	
检定员		复核员	
检定日期		证书编号	
送检单位		检定结论	
检定依据		标准物质信息	

B.1 外观检查

B.2 泵耐压、泵流量设定值误差和稳定性误差

耐压/MPa		流动相				密度	$\rho =$	
F_s	$F_{s1} =$	$t_1 =$	$F_{s2} =$	$t_2 =$	$F_{s3} =$	$t_3 =$		
W_1								
W_2								
$W_2 - W_1$								
$(W_2 - W_1) / \rho$								
F_m								
$\overline{F}$								
S_s								
S_R								

B.3 基线噪声及漂移

灯电流：_____mA 负高压：_____V

预热时间	测量时间	初始值	噪声 (%)	漂移 (%)

B.4 最小检测量、测量线性和测量重复性

浓度 (ng/mL)		MMA	DMA	As(V)
定性	10			
	20			
	40			
	80			
	100 (7 次)			
定量	10			
	20			
	40			
	80			
	100 (7 次)			
定性测量重复性				
定量测量重复性				
测量线性				
斜率				
最小检测量				

B.5 结论：

附录 C

检定证书/检定结果通知书内页格式（参考）

C.1 检定证书第 2 页式样

证书编号：××××-××××				
检定机构授权说明				
检定所依据的技术文件(代号、名称)				
检定环境条件及地点：				
温度： ℃ 地点：				
湿度： %RH 其他：				
检定使用的计量标准装置				
名称	测量范围	不确定度/准确度等级/最大允许误差	计量标准证书编号	有效期至
检定使用的标准器				
名称	测量范围	不确定度/准确度等级/最大允许误差	计量标准器证书编号	有效期至
第×页 共×页				

C.2 检定证书/检定结果通知书检定结果页式样

C.2.1 检定证书第3页式样

证书编号:××××-××××

检 定 结 果

检定项目	检定结果
外观	
泵流量设定值误差	
泵流量稳定性误差	
基线噪声	
基线漂移	
最小检测量	
测量线性	
定性测量重复性	
定量测量重复性	

(以下空白)

第×页 共×页

C.2.2 检定结果通知书第 3 页式样

证书编号：××××-××××

检定结果

检定项目	检定结果
外观	
泵流量设定值误差	
泵流量稳定性误差	
基线噪声	
基线漂移	
最小检测量	
测量线性	
定性测量重复性	
定量测量重复性	

附加说明：（说明检定结果不合格项）

（以下空白）

第×页 共×页

附录 D

流动相的配制与密度测量

D.1 流动相的配制：按仪器说明书推荐的方法进行配制。

D.2 流动相的密度测量：

用移液管准确量取 10 mL 流动相，加入质量为 m_0 的 50 mL 容量瓶中，称量得到容量瓶和流动相质量为 m ，则流动相密度 $\rho = \frac{m - m_0}{10}$ 。

附录 E

检定用双阴极空心阴极灯稳定性（暂行）检测方法

用经检测合格的原子荧光光度计对双阴极空心阴极灯的性能进行下列检测，原子荧光光度计开机，不点火，点亮砷灯，灯电流调至（30~90）mA，负高压置于 300 V 左右。预热 30 min，调整静态模拟信号的荧光强度初始值为 500 左右（如需要可在原子化器上部放置一个荧光强度调节器），进行模拟记录。连续测量 30 min，计算仪器的漂移（最大漂移量除以初始值）和噪声（最大的峰-峰值除以初始值）。

1) 起辉性能检查：按双阴极空心阴极灯生产厂规定的电流，通电后应能立即起辉，且发光点集中在空心阴极灯内，阳极区不得出现辉光。

2) 稳定性检查：预热 30 min 后，连续记录 30 min，其发射强度的最大漂移量应不超过±2%。
