

ICS 71. 040. 40

N 04



中华人民共和国国家标准

GB/T XXXXX—XXXX

高效液相色谱-原子荧光光谱仪联用分析方法通则

General rules for high performance liquid chromatography-atomic fluorescence spectrometry

(征求意见稿)

(本稿完成日期：2021 年 4 月)

20XX - XX - XX 发布

20XX - XX - XX 实施

国家市场监督管理总局
中国国家标准化管理委员会

发布

目 次

| | |
|------------------------|----|
| 前言 | II |
| 1 范围 | 1 |
| 2 规范性引用文件 | 1 |
| 3 术语和定义 | 1 |
| 4 分析方法原理 | 2 |
| 5 试剂和材料 | 2 |
| 5.1 氩气 | 2 |
| 5.2 水 | 2 |
| 5.3 试剂 | 2 |
| 5.4 溶剂 | 2 |
| 5.5 标准物质 | 2 |
| 5.6 标准溶液 | 2 |
| 6 仪器 | 2 |
| 6.1 仪器主要组成部分 | 2 |
| 6.2 仪器性能要求 | 2 |
| 7 样品预处理 | 2 |
| 8 分析步骤 | 3 |
| 8.1 分析条件的选择 | 3 |
| 8.2 基线稳定性的确认 | 3 |
| 8.3 干扰的消除 | 3 |
| 8.4 进样 | 3 |
| 8.5 定性分析 | 3 |
| 8.6 定量分析 | 4 |
| 8.7 质量控制 | 5 |
| 9 分析结果的表述 | 5 |
| 9.1 定量分析的结果表述 | 5 |
| 9.2 分析方法与测定结果的评价 | 6 |
| 10 安全注意事项 | 7 |

前 言

本文件按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

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/TC481）归口。

本文件负责起草单位：

本文件主要起草人：

高效液相色谱-原子荧光光谱仪联用分析方法通则

1 范围

本文件确立了高效液相色谱-原子荧光光谱仪联用法进行元素形态定性、定量分析的通用规则。

本文件适用于利用液体进样高效液相色谱-原子荧光光谱仪联用法对易形成氢化物、气态组分或冷蒸气的元素形态进行微量和痕量的定性、定量分析。本文件不适用于固体直接进样分析。

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。

注：对于不注日期的引用文件，如果最新版本未包含所引用的内容，那么包含了所引用内容的最后版本适用。

GB/T 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备

GB/T 4842 氩

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 13966 分析仪器术语

GB/T 16631 高效液相色谱法通则

GB/T 27411 检测实验室中常用不确定度评定方法与表示

JJG 1151 液相色谱-原子荧光联用仪检定规程

JY/T 024-1996 高效液相色谱方法通则

3 术语和定义

JY/T 024-1996、GB/T 13966 和 GB/T 16631 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

高效液相色谱-原子荧光光谱联用仪 high performance liquid chromatography-atomic fluorescence spectrometry

进行高效液相色谱-原子荧光光谱仪联用分析分析的仪器。

3.2

形态分析 speciation analysis

识别和（或）定量测量样品中一种或多种化学形式的分析工作。

4 分析方法原理

试样随流动相进入色谱柱后进行各待测组分的分离,再以一定方式生成气态物质并在原子化器中还原成基态原子;根据基态原子受光源特定波长辐射激发后发出的原子荧光进行组分的定性和定量分析。根据试样与标准物质各组分保留时间的对比进行定性分析,根据试样与标准物质各组分色谱峰面积的对比进行定量分析。

5 试剂和材料

5.1 氙气

符合 GB4842 要求,体积分数 $\geq 99.99\%$ 。

5.2 水

符合 GB/T6682 中实验室用水二级水规格。

5.3 试剂

试剂应是分析纯试剂或质量更好的试剂。试剂不应干扰分析。

5.4 溶剂

溶剂应是 HPLC 级的产品或质量相当或更好的产品。溶剂不应干扰分析。

5.5 标准物质

经国家或部门许可生产的标准物质。

5.6 标准溶液

标准溶液可使用有证的标准物质,适宜时可按 GB/T 602 规定制备。为防止元素各形态之间的相互转变,标准溶液应现用现配。

6 仪器

6.1 仪器主要组成部分

高效液相色谱-原子荧光光谱联用仪主要由输液系统、进样系统、分离系统、消解装置、检测系统和数据处理系统组成。

6.2 仪器性能要求

仪器在投入使用前,应对检测分析结果的准确性或有效性有影响的设备和用于测量环境条件等辅助测量设备进行检定或校准。高效液相色谱-原子荧光光谱联用仪的性能应符合 JJG 1151 要求。

7 样品预处理

样品在分析之前，应针对分析目的、样品性质和测试项目使用最合适的方法进行预处理，然后采取直接测定或稀释、预富集后测定。处理过程应避免造成待测元素的损失或污染，或对测定过程产生干扰，应同时制备相应的空白试验溶液以及校准溶液。若专项标准中有明确的预处理步骤，则按该标准进行预处理。样品应溶解在少量淋洗能力等于或小于流动相的溶剂中；溶剂可能影响稳定性和目标组分的分离，因此应谨慎选择。必要时，使用过滤、分离装置对样品进行过滤以除去杂质或不溶物。

8 分析步骤

8.1 分析条件的选择

8.1.1 仪器开机

在开启仪器之前应确保有足够的氩气以及流动相用于连续工作，废液收集桶有足够的空间用于收集废液。打开通风系统，调节氩气压力输出，使其满足仪器正常工作的要求。按照仪器操作流程打开仪器，使仪器处于待机状态。按照仪器操作说明书对仪器进行开机预热。

8.1.2 高效液相色谱条件的选择

应根据试样和所要分离组分的性质，选择合适的分离模式、流动相及流速、色谱柱类型。

8.1.3 原子荧光光谱仪分析条件的选择

根据分析需要选择合适的空心阴极灯灯电流、原子化器高度、光电倍增管负高压、载气和屏蔽气的气体流量等参数，使仪器的分析性能达到最佳。

8.2 基线稳定性的确认

仪器开机稳定后，检查仪器的基线噪声和基线漂移，确认基线的波动对测定没有影响。

8.3 干扰的消除

8.3.1 化学干扰

可采取化学分离等手段对干扰进行消除。

8.3.2 荧光淬灭干扰

提高原子化效率，减少原子蒸气中的干扰粒子。

8.4 进样

若采用手动进样的方式，则使用微量注射器准确量取一定体积的样品，注入进样阀，扳动阀钮快速进样。若采用自动进样器进样，则应设定合适的自动进样器条件。

8.5 定性分析

在相同的分析条件下，分别测定标准物质和试样中待测组分色谱峰的保留时间；若样品中的全部组分已经确定且达到了完全的分离，则组分的保留时间可作为定性的依据。

8.6 定量分析

根据各组分色谱峰的峰面积，按以下方法计算出试样溶液中待测组分的浓度值。无论采用下述哪一种方法，峰面积和浓度的关系曲线（校准曲线）的绘制后，应尽快测定试样溶液。若浓度值是由仪器软件自动计算出，必须确保软件的计算原理与以下方法一致。

8.6.1 标准曲线法

配制 5 个或 5 个以上不同浓度的标准溶液（多个标准溶液之间应当浓度值分布合理），按照浓度从低到高依次测定标准溶液中各分离组分的峰面积，并绘制校准曲线、计算回归方程。同时配制适当浓度的试样溶液，在相同条件下测定其各分离组分的峰面积，按公式（1）计算出试样溶液中待测组分的浓度（见图 1）。当试样中待测组分浓度高于校准曲线范围时，应将样品稀释至校准曲线范围内重新测定。

$$c_{\text{检}} = \frac{S_{\text{检}} - b}{a} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$c_{\text{检}}$ ——试样溶液中待测组分浓度；

$S_{\text{检}}$ ——试样溶液中待测组分色谱峰的峰面积；

a ——校准曲线斜率；

b ——校准曲线与纵坐标轴截距。

此方法只适合于无基体干扰情况下的测定，在使用标准曲线法时应注意：

- 尽量消除试样溶液中的干扰；
- 标准溶液与试样溶液基体尽可能保持一致；
- 如果存在基体干扰，应采用标准加入法。

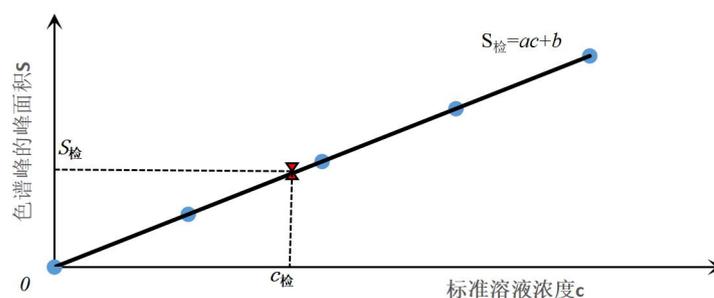


图 1 标准曲线法校准曲线

8.6.2 标准加入法

分别吸取等体积的试样溶液 n 份，一份不加标准溶液，其余 $n-1$ 份溶液分别按比例加入不同体积标准溶液，再稀释至一定体积，溶液浓度通常分别为 $c_{\text{检}}$ 、 $c_{\text{检}}+c_0$ 、 $c_{\text{检}}+2c_0$ 、 \dots 、 $c_{\text{检}}+(n-1)c_0$ 。在规定仪器条件下，依次测定这 n 份溶液各组分色谱峰的峰面积，以加入标准溶液浓度为横坐标，相应的待测组分色谱峰的峰面积为纵坐标绘制校准曲线，曲线反向延伸与浓度轴的交点的绝对值即为试样溶液中待测组分的浓度 $c_{\text{检}}$ ，见图 2。

使用标准加入法时应注意：

- a) 此方法只适用于浓度与峰面积成线性区域；
- b) 至少应采用 4 点（包括试样溶液本身）来绘制外推关系曲线，同时首次加入标准溶液浓度值应和试样溶液浓度值大致相同，即 $c_{\text{检}} \approx c_0$ 。

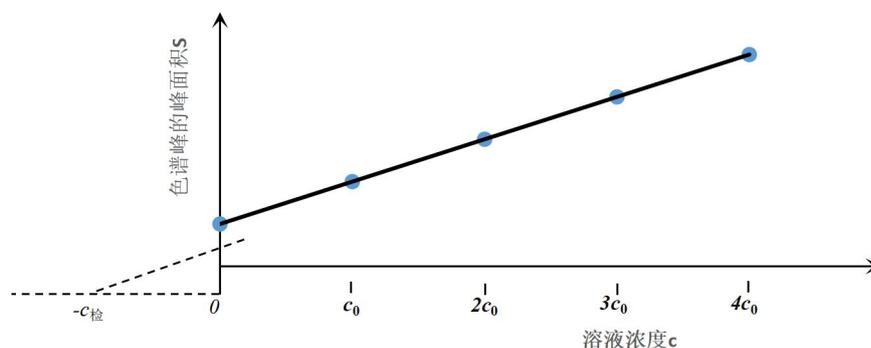


图 2 标准加入法校准曲线

8.7 质量控制

为确保分析结果的正确度，可在样品分析过程中添加质控样品。质控样品可采用与分析样品具有相同或相似基质的标准物质，将其在相同条件下进行平行分析，并将所得结果与标准值进行比较，以确保分析结果的准确。

9 分析结果的表述

9.1 定量分析的结果表述

由 8.6 确定试样溶液中被测组分的浓度之后，按照分析方法的规定，计算出试样中该组分的含量，并以质量分数（mg/kg， $\mu\text{g/kg}$ ）或质量浓度（mg/L， $\mu\text{g/L}$ ）表示。含量计算公式如下：

$$X_1 = \frac{(c_{\text{检}} - c_{\text{空白}}) \times V \times f}{m \times 1000} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$X_2 = \frac{(c_{\text{检}} - c_{\text{空白}}) \times V \times f \times 1000}{m \times 1000} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：

X_1 —— 样品中被测组分的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）或毫克每升（mg/L）；

X_2 —— 样品中被测组分的含量，单位为微克每千克（ $\mu\text{g/kg}$ ）或微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

$c_{\text{检}}$ —— 试样溶液中被测组分的浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

$c_{\text{空白}}$ —— 空白溶液中被测组分的浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

V —— 试样溶液的体积，单位为毫升（mL）；

f —— 稀释倍数

m —— 测量过程中所取用样品的总量，单位为克（g）或毫升（mL）。

9.2 分析方法与测定结果的评价

分析方法可用最小检测量、精密度和正确度来评定，分析结果宜用测量不确定度评定。

9.2.1 最小检测量

将仪器系统连接好，各参数调至最佳状态。输液泵流量 1.0 mL/min，淋洗至基线稳定，对低浓度试样（进样量 100 μL）进行测量，采集色谱图，记录色谱图中组分的峰高和基线。根据基线噪声，按公式（4）计算最小检测量（ng）：

$$C_L = \frac{2N_d cV}{1000H} \dots\dots\dots (4)$$

式中：

C_L ——最小检测量，单位为纳克（ng）；

N_d ——进样状态下的噪声（mV），取样品出峰前 1 min 内基线噪声值；

c ——标准溶液的浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

H ——标准溶液的色谱峰高（mV）；

V ——进样体积，单位为微升（μL）。

9.2.2 精密度

精密度指在相同实验条件下，多次重复测量同一量时各测量值彼此相符合的程度，通常用标准偏差 SD 或相对标准偏差 RSD 来表示。精密度与浓度有关，报告精密度时应指明获得该精密度的被测组分的浓度。

$$SD = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \dots\dots\dots (5)$$

$$RSD = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100\% \dots\dots\dots (6)$$

式中：

x_i ——第 i 次测量值；

n ——测量次数；

\bar{x} —— n 次测量平均值。

9.2.3 正确度

正确度是表示在一定精密度条件下多次测定平均值和被测定的（约定）真值相符合的程度。正确度用绝对误差或相对误差表示。在实际工作中，用标准物质或标准方法进行对照试验，或加入被测定组分的纯物质进行回收试验来确定或估计正确度。当用回收试验来估计正确度时，以回收率 R 表征正确度。

$$R = \frac{c_i - c_0}{c_a} \times 100\% \dots\dots\dots (7)$$

式中：

c_0 ——初始测定值；

c_a ——加入量；

c_i ——加入 c_a 后的测定值。

9.2.4 测量不确定度

分析结果的测量不确定度按 GB/T 27411 中的评定方法和原则进行评定。如需要，不确定度可与结果连在一起表示。表示形式为：

（结果）： $(X \pm U)$ （单位）（ $k=2$ ）

其中 X 为被测元素含量， U 为扩展不确定度， k 为包含因子。

10 安全注意事项

实验室人员必须认真遵守实验室操作规范，遵守仪器使用规范，遵守化学品使用规范，熟练掌握实验与仪器操作过程。
