

中华人民共和国国家计量技术规范

JJF 2115—2024

液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用 仪校准规范

Calibration Specification for Liquid Chromatography-Inductively
Coupled Plasma Mass Spectrometers

2024-06-14 发布

2024-12-14 实施

国家市场监督管理总局 发布

液相色谱-电感耦合等离子

体质谱联用仪校准规范

Calibration Specification for Liquid

Chromatography-Inductively Coupled

Plasma Mass Spectrometers

JJF 2115—2024

归口单位：全国物理化学计量技术委员会

起草单位：中国计量科学研究院

本规范委托全国物理化学计量技术委员会负责解释

本规范起草人：

巢静波（中国计量科学研究院）

韦 超（中国计量科学研究院）

马 康（中国计量科学研究院）

目 录

引言	(II)
1 范围	(1)
2 引用文件	(1)
3 术语和计量单位	(1)
4 概述	(1)
5 计量特性	(2)
6 校准条件	(3)
6.1 环境条件	(3)
6.2 测量标准及其他设备	(3)
7 校准项目和校准方法	(3)
7.1 泵流量设定值误差及泵流量稳定性	(3)
7.2 质量准确性	(4)
7.3 氧化物离子产率	(4)
7.4 双电荷离子产率	(4)
7.5 最小检测浓度	(4)
7.6 测量线性	(5)
7.7 定性重复性和定量重复性	(5)
8 校准结果表达	(5)
9 复校时间间隔	(6)
附录 A LC-ICP-MS 校准原始记录参考格式	(7)
附录 B 校准证书内页格式 (供参考)	(10)
附录 C 流动相的配制与密度测量	(12)
附录 D 砷形态混合标准溶液的配制示例	(13)
附录 E 砷形态混合标准溶液谱图	(14)
附录 F 最小检测浓度测量不确定度评定示例	(15)

引 言

本规范依据 JJF 1001—2011《通用计量术语及定义》、JJF 1071—2010《国家计量校准规范编写规则》和 JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》的相关规定编写。

本规范主要参考 JJG 705—2014《液相色谱仪》、JJF 1159—2006《四极杆电感耦合等离子体质谱仪校准规范》、GB/T 32267—2015《分析仪器性能测定术语》和 GB/T 34826—2017《四极杆电感耦合等离子体质谱仪性能的测定方法》的相关技术内容。

本规范为首次发布。

液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用 仪校准规范

1 范围

本规范适用于液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用仪的校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JJG 705—2014 液相色谱仪

JJF 1159—2006 四极杆电感耦合等离子体质谱仪校准规范

GB/T 32267—2015 分析仪器性能测定术语

GB/T 34826—2017 四极杆电感耦合等离子体质谱仪性能的测定方法

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

3 术语和计量单位

GB/T 32267—2015 和 GB/T 34826—2017 界定的及下列术语和定义适用于本规范。

3.1 原子质量单位 atomic mass unit

核素 ^{12}C 的一个中性原子处于基态时静止质量的 $1/12$ ，记为 u 。

[来源：GB/T 32267—2015，4.1]

3.2 质量准确性 mass accuracy

质谱仪对离子质量的测量值与理论值之间的偏差。

[来源：GB/T 32267—2015，4.5]

3.3 氧化物离子产率 oxide ion yield

某元素的原子在等离子体中电离时产生的氧化物离子 (MO^+) 与该元素的单电荷离子 (M^+) 的比，以 MO^+/M^+ 表示。

[来源：GB/T 34826—2017，3.3]

3.4 双电荷离子产率 doubly charged ion yield

某元素的原子在等离子体中电离时产生的双电荷离子 (M^{2+}) 与该元素的单电荷离子 (M^+) 的比，以 M^{2+}/M^+ 表示。

[来源：GB/T 34826—2017，3.2]

3.5 质荷比 mass charge ratio

离子的质量 (m) 与它所带电荷数 (z) 的比值，记为 m/z 。

[来源：GB/T 32267—2015，4.6]

4 概述

液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用仪 (LC-ICP-MS，以下简称联用仪) 是由液

相色谱仪与电感耦合等离子体质谱仪串联组成的联用分析仪器。联用仪液相色谱部分主要包括输液系统、进样系统和分离系统；质谱部分主要包括离子源、质量分析器、检测器、真空系统和数据采集处理系统等。

联用仪的基本工作原理：样品通过液相色谱输液泵以一定流速注入色谱柱，经色谱柱分离后各组分依次进入电感耦合等离子体质谱仪，并在高温等离子体中被电离，产生的离子经离子光学透镜聚焦后进入质量分析器，在时间分辨模式下形成相应质荷比(m/z)待测离子的色谱图。通过对色谱图的分析处理，获得定性、定量结果。

联用仪结构图见图 1。

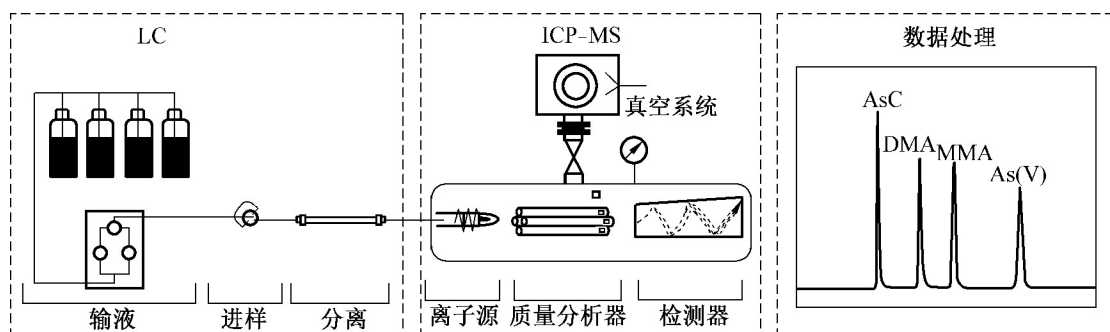


图 1 联用仪结构图

5 计量特性

联用仪的计量特性见表 1。

表 1 联用仪计量特性

计量特性	技术指标	
泵流量设定值最大允许误差	0.5 mL/min	±3%
	1.0 mL/min	±3%
	1.5 mL/min	±2%
泵流量稳定性	0.5 mL/min	≤3%
	1.0 mL/min	≤2%
	1.5 mL/min	≤2%
质量准确性	不超过±0.05 u	
氧化物离子产率	≤3%	
双电荷离子产率	≤3%	
最小检测浓度(以砷计)	≤0.5 ng/g	
测量线性	≥0.998	
定性重复性	≤1%	
定量重复性	≤3%	
注:以上技术指标仅供参考,不作为合格性判定依据。		

6 校准条件

6.1 环境条件

6.1.1 环境温度为 15℃~30℃,相对湿度为 10%~80%。室内清洁,无易燃、易爆和腐蚀性气体,排风良好。

6.1.2 联用仪周围无强烈的机械振动和电磁干扰,仪器接地良好。

6.2 测量标准及其他设备

6.2.1 秒表:分度值不大于 0.1 s,最大允许误差为 ± 0.10 s/h。

6.2.2 电子天平:最大称量不小于 100 g,实际分度值不大于 0.1 mg,最大允许误差为 ± 1 mg。

6.2.3 数字温度计:测量范围为 0℃~100℃,最大允许误差为 ± 0.3 ℃。

6.2.4 单标线吸量管、容量瓶等玻璃量器:A 级。

6.2.5 微量进样器:50 μ L。

以上设备均需经过计量技术机构有效溯源。

6.2.6 有证标准物质

使用经国家计量行政部门批准的有证标准物质。

6.2.6.1 砷胆碱(AsC)、二甲基砷(DMA)、一甲基砷(MMA)和砷酸根[As(V)]有证标准物质:相对扩展不确定度不大于 6%($k=2$)。

6.2.6.2 电感耦合等离子体质谱仪校准用铍钼铋混合溶液标准物质:相对扩展不确定度不大于 6%($k=2$)。

6.2.6.3 铈单元素溶液标准物质:相对扩展不确定度不大于 1%($k=2$)。

7 校准项目和校准方法

7.1 泵流量设定值误差及泵流量稳定性

将液相色谱各部分连接好,以水或 20 mmol/L 磷酸氢二铵为流动相,分别设置液相色谱流量为 0.5 mL/min、1.0 mL/min 和 1.5 mL/min,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,分别收集 10min、5 min 和 5min 流出的流动相,在分析天平上称重,重复测定 3 次。按式(1)计算流量实测值,按式(2)、式(3)计算泵流量设定值误差 S_s 及泵流量稳定性 S_R 。流动相的配制及其密度测定参照附录 C。

$$F_m = \frac{W_2 - W_1}{\rho \cdot t} \quad (1)$$

$$S_s = \frac{\overline{F_m} - F_s}{F_s} \times 100\% \quad (2)$$

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

式中:

F_m ——流量实测值, mL/min;

W_2 ——容量瓶与流动相的质量, g;

- W_1 ——容量瓶的质量, g;
 ρ ——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。

7.2 质量准确性

电感耦合等离子体质谱仪稳定后, 根据仪器灵敏度, 选择浓度为 10 μg/L 或 1 μg/L 的铍钼铋标准溶液直接进样, 执行自动调谐命令或以手动方式在低、中、高质量段进行质量轴扫描, 获得 m/z 分别为 9、115 和 209 的扫描谱图。以谱图中最高点对应的 3 次扫描获得质量平均值作为实测值, 按式 (4) 计算实测值与理论值之差 ΔM 。

$$\Delta M = \overline{M}_i - M_{it} \quad (4)$$

式中:

- $\overline{M}_i$ ——第 i 个离子 3 次测量平均值, u;
 M_{it} ——第 i 个离子理论值, u;

注: 此处铍的质量理论值为 9.012 u, 钼的质量理论值为 114.904 u, 铋的质量理论值为 208.980 u。

7.3 氧化物离子产率

根据仪器灵敏度, 选择浓度为 10 μg/L 或 1 μg/L 的铈单元素溶液直接进样, 测定 m/z 分别为 156 和 140 处的离子计数, 记录 20 组数据, 计算每次测量的氧化物比 $^{156}\text{CeO}^+ / ^{140}\text{Ce}^+$, 取平均值即为氧化物离子产率。

7.4 双电荷离子产率

根据仪器灵敏度, 选择浓度为 10 μg/L 或 1 μg/L 的铈单元素溶液直接进样, 测定 m/z 分别为 70 和 140 处的离子计数, 记录 20 组数据, 计算每次测量的双电荷比 $^{70}\text{Ce}^{2+} / ^{140}\text{Ce}^+$, 取平均值即为双电荷离子产率。

7.5 最小检测浓度

在联机状态下, 按联用仪设置的参数运行。待基线平稳后, 注入 10 μL~20 μL 浓度均为 5 ng/g (以砷计) 的砷胆碱、二甲基砷、一甲基砷和砷酸根混合标准溶液 (混合标准溶液的配制参照附录 D), 连续进样 3 次。选择砷酸根色谱峰后 0.5 min~1 min 范围内的基线峰-峰值作为基线噪声, 再分别读取色谱图中各砷形态的峰高, 计算各砷形态峰高和基线噪声峰高 3 次测定结果的平均值。按式 (5) 计算各砷形态的最小检测浓度 (按 20 μL 进样量计算)。

$$C_L = \frac{2H_N C_S V}{20(\mu\text{L}) H_S} \quad (5)$$

式中:

- C_L ——最小检测浓度, ng/g;
 H_N ——基线噪声平均值;
 C_S ——标准溶液中各砷形态的浓度, ng/g;

V ——进样体积, μL ;

H_s ——各砷形态峰高平均值。

注：式中分母的“20”表示标准的进样体积，其单位为微升 (μL)。

7.6 测量线性

以砷胆碱、二甲基砷、一甲基砷、砷酸根溶液标准物质配制浓度（以砷计）分别为 5 ng/g 、 20 ng/g 、 50 ng/g 、 100 ng/g 和 200 ng/g 的系列砷形态混合标准溶液（混合标准溶液的配制参照附录 D），在 7.5 相同的测定条件下，对每一浓度点分别进行 3 次重复测定。取各测量峰面积的算术平均值，按线性回归法分别求出各形态砷工作曲线的相关系数 γ 。

7.7 定性重复性和定量重复性

在 7.5 相同的测定条件下，对 50 ng/g （以砷计）混合溶液连续 6 次重复测量，按式（6）、式（7）分别对砷胆碱、二甲基砷、一甲基砷和砷酸根的保留时间及峰面积计算测量重复性 (S_r)，即为定性重复性和定量重复性。

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

$$S_r = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}}{\bar{X}} \times 100\% \quad (7)$$

式中：

X_i ——第 i 次测量的保留时间或峰面积；

$\bar{X}$ ——测量保留时间或峰面积的算术平均值；

n ——测量次数， $n=6$ 。

8 校准结果表达

校准结果应在校准证书上反映。校准证书应包括以下信息：

- 标题：“校准证书”；
- 实验室名称和地址；
- 进行校准的地点；
- 校准证书编号、页码及总页数的标识；
- 客户名称和地址；
- 被校仪器的制造单位、名称、型号及编号；
- 校准单位校准专用章；
- 校准日期；
- 校准所依据的技术规范名称及代号；
- 本次校准所用测量标准的溯源性及有效性说明；
- 校准时的环境温度、相对湿度；
- 校准结果及其测量不确定度；

- m) 对校准规范偏离的说明（若有）；
- n) 复校时间间隔的建议；
- o) “校准证书”的校准人、核验人、批准人签名及签发日期；
- p) 校准结果仅对被校仪器本次测量有效的声明；
- q) 未经实验室书面批准，部分复制证书无效的声明。

9 复校时间间隔

仪器复校时间间隔建议不超过 12 个月。由于复校时间间隔的长短是由仪器的使用情况、使用者、仪器本身质量等诸因素所决定的，因此，送校单位可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔。

附录 A

LC-ICP-MS 校准原始记录参考格式

仪器名称		温度/℃		
型号		相对湿度/%		
制造厂		校准员		
出厂编号		核验员		
证书编号		原始记录编号		
证书单位		校准日期		
委托单位		联系人及电话		
校准依据				
校准地点				
标准设备/ 标准物质名称	测量范围	不确定度/ 准确度等级	证书编号	证书有效期至 (YYYY-MM-DD)

1. 输液系统测试

泵流量设定值误差(S_S)和泵流量稳定性(S_R)

流动相				密度 g/cm ³			温度 ℃		
流量设定值 F_s mL/min	0.5			1.0		1.5			
收集时间/min									
容量瓶空瓶质量 W_1 /g									
容量瓶收集后的质量 W_2 /g									
测定值 mL/min									
测定平均值 $\overline{F}_m$ mL/min									
S_S /%									
S_R /%									

2. 质量准确性

元素	Be	In	Bi
质量准确性/u			

3. 氧化物离子和双电荷离子产率

$^{156}\text{CeO}^+ / ^{140}\text{Ce}^+$	$^{70}\text{Ce}^{2+} / ^{140}\text{Ce}^+$

4. 最小检测浓度

基线噪声						
砷形态	浓度 ng/g	峰高				最小检测浓度 ng/g
		1	2	3	平均值	
AsC						
DMA						
MMA						
As(V)						

5. 测量线性

浓度		AsC 峰面积	DMA 峰面积	MMA 峰面积	As(V) 峰面积
5 ng/g	1				
	2				
	3				
	平均值				
20 ng/g	1				
	2				
	3				
	平均值				
50 ng/g	1				
	2				
	3				
	平均值				
100 ng/g	1				
	2				
	3				
	平均值				

表（续）

浓度		AsC 峰面积	DMA 峰面积	MMA 峰面积	As(V) 峰面积
200 ng/g	1				
	2				
	3				
	平均值				
线性相关系数 γ					

6. 定性和定量重复性

砷形态	浓度 ng/g	保留时间/min						平均值	S_r %
		1	2	3	4	5	6		
AsC									
DMA									
MMA									
As(V)									
砷形态	浓度 ng/g	峰面积						平均值	S_r %
		1	2	3	4	5	6		
AsC									
DMA									
MMA									
As(V)									

附录 B

校准证书内页格式(供参考)

证书编号：

校准机构授权说明：				
校准所依据/参照的技术文件(代号、名称)				
校准环境条件及地点：				
温度： ℃ 地点：				
相对湿度： % 其他：				
校准使用的计量基(标)准装置(含标准物质)/主要仪器				
名称	测量范围	不确定度/ 准确度等级	证书编号	证书有效期至 (YYYY-MM-DD)

校准结果

证书编号：

1. 泵流量设定值误差(S_S)和泵流量稳定性(S_R):

流量设定值 F_S mL/min	0.5	1.0	1.5
测定平均值 $\overline{F}_m$ mL/min			
$S_S/\%$			
$S_R/\%$			

2. 质量准确性:

元素	Be	In	Bi
质量准确性/u			

3. 氧化物离子产率:

4. 双电荷离子产率:

5. 最小检测浓度:

砷形态	AsC	DMA	MMA	As(V)
最小检测浓度 ng/g				
相对扩展不确定度 ($k=2$)				

6. 测量线性:

砷形态	AsC	DMA	MMA	As(V)
线性相关系数				

7. 定性重复性:

8. 定量重复性:

以下空白

附录 C

流动相的配制与密度测量

C.1 试剂

C.1.1 磷酸氢二铵：优级纯。

C.1.2 硝酸：优级纯。

C.1.3 纯水：电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ （25℃）。

C.2 磷酸氢二铵流动相的配制

准确称取 2.64 g 磷酸氢二铵，置于 1 000 mL 烧杯中，用约 100 mL 水溶解，并加水至约 980 mL，以 0.1 mol/L 稀硝酸调节 pH 在（6.0~6.2）之间，转移至 1 000 mL 容量瓶后以水定容至刻度，此时磷酸氢二铵的浓度为 20 mmol/L，混匀。

C.3 磷酸氢二铵流动相的密度测量

用单标线吸量管准确量取 25 mL 流动相，加入质量为 m_0 的 50 mL 细口瓶或离心管中，称量其与流动相的总质量为 m ，则流动相密度 $\rho = \frac{m - m_0}{25}$ 。同时记录实验室温度。

C.4 水的密度

不同温度下纯水的密度见表 C.1。

表 C.1 不同温度下纯水的密度表

g/cm³

$t/^\circ\text{C}$	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
15	0.999 1	0.999 1	0.999 1	0.999 1	0.999 0	0.999 0	0.999 0	0.999 0	0.999 0	0.999 0
16	0.998 9	0.998 9	0.998 9	0.998 9	0.998 9	0.998 9	0.998 8	0.998 8	0.998 8	0.998 8
17	0.998 8	0.998 8	0.998 7	0.998 7	0.998 7	0.998 7	0.998 7	0.998 6	0.998 6	0.998 6
18	0.998 6	0.998 6	0.998 6	0.998 5	0.998 5	0.998 5	0.998 5	0.998 5	0.998 4	0.998 4
19	0.998 4	0.998 4	0.998 4	0.998 3	0.998 3	0.998 3	0.998 3	0.998 3	0.998 2	0.998 2
20	0.998 2	0.998 2	0.998 2	0.998 1	0.998 1	0.998 1	0.998 1	0.998 1	0.998 0	0.998 0
21	0.998 0	0.998 0	0.997 9	0.997 9	0.997 9	0.997 9	0.997 9	0.997 8	0.997 8	0.997 8
22	0.997 8	0.997 7	0.997 7	0.997 7	0.997 7	0.997 7	0.997 6	0.997 6	0.997 6	0.997 6
23	0.997 5	0.997 5	0.997 5	0.997 5	0.997 4	0.997 4	0.997 4	0.997 4	0.997 3	0.997 3
24	0.997 3	0.997 3	0.997 2	0.997 2	0.997 2	0.997 2	0.997 1	0.997 1	0.997 1	0.997 1
25	0.997 0	0.997 0	0.997 0	0.997 0	0.996 9	0.996 9	0.996 9	0.996 9	0.996 8	0.996 8
26	0.996 8	0.996 8	0.996 7	0.996 7	0.996 7	0.996 6	0.996 6	0.996 6	0.996 6	0.996 5
27	0.996 5	0.996 5	0.996 5	0.996 4	0.996 4	0.996 4	0.996 3	0.996 3	0.996 3	0.996 3
28	0.996 2	0.996 2	0.996 2	0.996 1	0.996 1	0.996 1	0.996 1	0.996 0	0.996 0	0.996 0
29	0.995 9	0.995 9	0.995 9	0.995 9	0.995 8	0.995 8	0.995 8	0.995 8	0.995 7	0.995 7
30	0.995 6	0.995 6	0.995 6	0.995 6	0.995 5	0.995 5	0.995 5	0.995 4	0.995 4	0.995 4

注：该纯水的密度表采用国际温标(ITS-90)的纯水密度表。

附录 D

砷形态混合标准溶液的配制示例

D.1 有证标准物质

砷胆碱、二甲基砷、一甲基砷、砷酸根 4 种砷形态溶液标准物质详细信息见表 D.1。

表 D.1 砷形态溶液标准物质信息

标准物质名称	标准物质编号	特性量值±不确定度 (以砷计, $\mu\text{g/g}$, $k=2$)
砷胆碱溶液标准物质	GBW08671	28.0 ± 1.1
二甲基砷溶液标准物质	GBW08669	52.9 ± 1.8
一甲基砷溶液标准物质	GBW08668	25.1 ± 0.8
砷酸根溶液标准物质	GBW08667	17.5 ± 0.4

D.2 配制砷形态混合中间液

分别准确称取砷胆碱、二甲基砷、一甲基砷和砷酸根形态溶液标准物质于容量瓶或者塑料离心管中,用流动相准确稀释至约 20 g,配制成 4 种砷形态浓度均约为 0.8 $\mu\text{g/g}$ 的砷形态混合中间液,配制信息见表 D.2。

表 D.2 砷形态混合中间液的配制

砷形态	标准物质称样量 g	溶液质量 g	各砷形态浓度 ng/g
砷胆碱	约 0.57	约 20	约 0.8
二甲基砷	约 0.30		约 0.8
一甲基砷	约 0.64		约 0.8
砷酸根	约 0.92		约 0.8

D.3 系列混合标准溶液的配制

分别准确称取不同质量的砷形态混合中间液,用流动相稀释,配制浓度分别为 5 ng/g、20 ng/g、50 ng/g、100 ng/g 和 200 ng/g 的砷形态系列混合标准溶液,配制信息见表 D.3。

表 D.3 校准用系列混合标准溶液的配制

标准溶液号	加入 D.2 混合中间液质量 g	稀释后质量 g	混合溶液各砷形态浓度 ng/g			
			AsC	DMA	MMA	As(V)
1	约 0.2	约 32	5.0	5.0	5.0	5.0
2	约 0.4	约 16	20.0	20.0	20.0	20.0
3	约 1.0	约 16	50.0	50.0	50.0	50.0
4	约 2.0	约 16	100	100	100	100
5	约 4.0	约 16	200	200	200	200

附录 E

砷形态混合标准溶液谱图

按照附录 C.2 配制 20 mmol/L 的磷酸氢二铵溶液。以阴离子交换色谱柱(250 mm×4 mm,10 μ m)进行 4 种砷形态的分离,进样体积为 20 μ L,流动相流速为 1.0 mL/min,获得的 50 ng/g 砷形态混合标准溶液谱图见图 E.1。

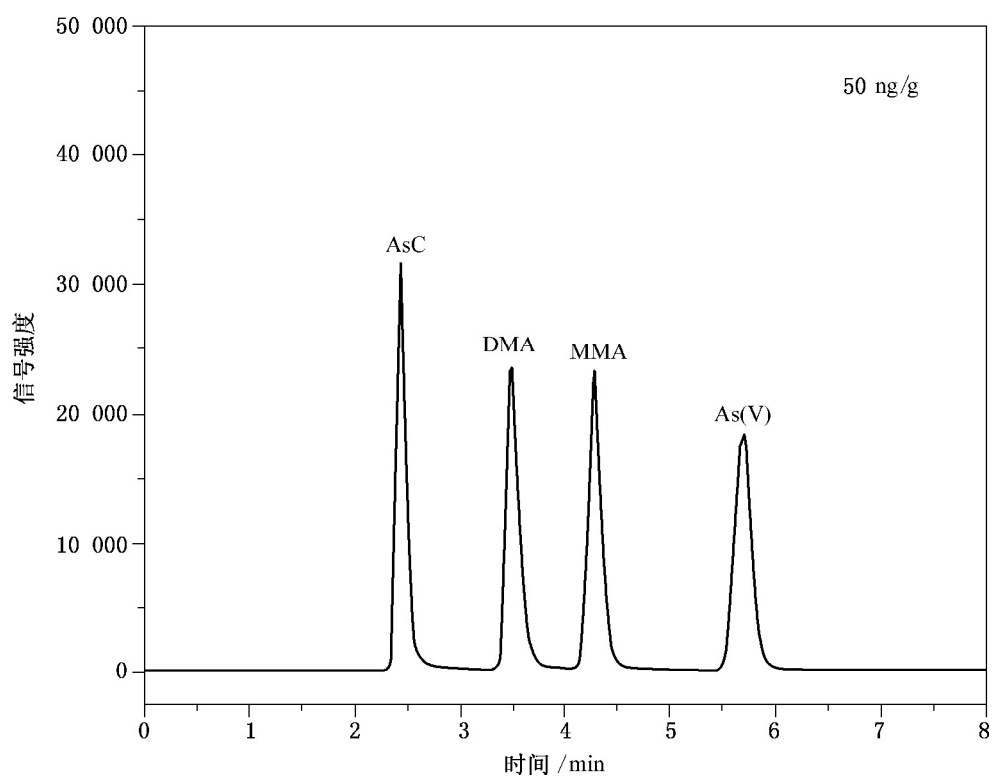


图 E.1 4 种砷形态色谱分离图

保留时间:ASC:2.436 min;DMA:3.495 min; MMA:4.275 min;As(V):5.684 min

附录 F

最小检测浓度测量不确定度评定示例

F.1 概述

在联用仪的各项校准指标中,以最小检测浓度的测定为例进行不确定度的评定。采用符合本规范 6.2.6.1 要求的砷胆碱、二甲基砷、一甲基砷和砷酸根形态有证标准物质和其他设备,按照本规范 7.5 进行最小检测浓度的校准,并进行不确定度的评定。

F.2 测量模型

最小检测浓度是选择浓度均为 5 ng/g(以砷计)的砷胆碱、二甲基砷、一甲基砷和砷酸根混合标准溶液进行 3 次测定,进样体积为 20 μL ,由各砷形态峰高平均值和基线噪声峰高平均值按式(F.1)计算各砷形态的最小检测浓度。

$$C_L = \frac{2H_N C_S V}{20(\mu\text{L}) H_S} \quad (\text{F.1})$$

式中:

C_L ——最小检测浓度, ng/g;

H_N ——基线噪声平均值;

C_S ——标准溶液中各砷形态的浓度, ng/g;

V ——进样体积, μL ;

H_S ——各砷形态峰高平均值。

F.3 测量不确定度计算公式

由公式(F.1)可知,最小检测浓度测量不确定度来源主要包括:4种砷形态混合标准溶液配制、标准溶液中各砷形态峰高的测定、基线噪声测定和进样体积引入的不确定度4部分。根据测量模型,因 C_S 、 H_N 、 V 和 H_S 4个输入量互不相关,测量结果的相对标准不确定度由各不确定度分量直接合成,计算公式见式(F.2):

$$u_{cr} = \sqrt{u_{cr}^2(C_S) + u_{cr}^2(H_S) + u_{cr}^2(H_N) + u_{cr}^2(V)} \quad (\text{F.2})$$

式中:

$u_{cr}(C_S)$ ——4种砷形态混合标准溶液配制引入的相对标准不确定度, %;

$u_{cr}(H_S)$ ——标准溶液中各砷形态峰高测定引入的相对标准不确定度, %;

$u_{cr}(H_N)$ ——基线噪声测定引入的相对标准不确定度, %;

$u_{cr}(V)$ ——进样体积引入的相对标准不确定度, %。

F.4 标准不确定度的评定

F.4.1 标准溶液配制引入的相对标准不确定度 $[u_{cr}(C_S)]$

混合标准溶液配制引入的不确定度由砷形态标准物质的不确定度和标准物质稀释引入的不确定度两部分组成。4种砷形态(以砷计)混合标准溶液配制采用砷胆碱、二甲基砷、一甲基砷和砷酸根溶液标准物质,各标准物质的特性量值和不确定度见表F.1。由表F.1可知,由4种砷形态溶液标准物质引入的相对标准不确定度分别为2.0%、1.7%、1.6%、1.1%。

表 F.1 砷形态标准物质信息

标准物质名称	标准物质编号	特性量值±不确定度 (以砷计) $\mu\text{g/g}$	相对扩展不确定度 ($U_{\text{rel}}, k=2$) %
砷胆碱溶液标准物质	GBW08671	(28.0±1.1)	4.0
二甲基砷溶液标准物质	GBW08669	(52.9±1.8)	3.4
一甲基砷溶液标准物质	GBW08668	(25.1±0.8)	3.2
砷酸根溶液标准物质	GBW08667	(17.5±0.4)	2.2

在进行砷形态混合标准溶液的配制时进行了两次稀释,以配制浓度为 $0.8 \mu\text{g/g}$ 的砷形态混合中间液为例:砷胆碱、二甲基砷、一甲基砷和砷酸根 4 种砷形态溶液标准物质的称样量分别为 0.5846 g 、 0.3165 g 、 0.6526 g 和 0.9418 g ,用流动相准确稀释至 20.5244 g 。称量所使用的天平的实际分度值为 0.1 mg ,6 次称量的重复性最大为 1.0 mg ;在 $0.01 \text{ g} \leq m \leq 200 \text{ g}$ 范围内,示值误差的最大允差为 $\pm 1.0 \text{ mg}$,假设符合均匀分布,则配制 $0.8 \mu\text{g/g}$ 混合中间液中砷胆碱的相对合成标准不确定度为:

$$\sqrt{\left(\frac{0.0010}{\sqrt{6} \times 0.5846}\right)^2 + \left(\frac{0.0010}{\sqrt{3} \times 0.5846}\right)^2 + \left(\frac{0.0010}{\sqrt{6} \times 20.5244}\right)^2 + \left(\frac{0.0010}{\sqrt{3} \times 20.5244}\right)^2} = 0.12\%$$

按相同的方式计算其他 3 种砷形态的相对标准不确定度。

在进行第二次稀释时,准确称取 4 种砷形态混合中间液 0.2046 g ,用流动相稀释至约 32.0348 g 。4 种砷形态第二次稀释引入的相对标准不确定度为:

$$\sqrt{\left(\frac{0.0010}{\sqrt{6} \times 0.2046}\right)^2 + \left(\frac{0.0010}{\sqrt{3} \times 0.2046}\right)^2 + \left(\frac{0.0010}{\sqrt{6} \times 32.0348}\right)^2 + \left(\frac{0.0010}{\sqrt{3} \times 32.0348}\right)^2} = 0.35\%$$

各砷形态标准溶液配制引入的不确定度见表 F.2。

表 F.2 AsC、DMA、MMA、As(V)标准溶液配制引入的不确定度

砷形态		AsC	DMA	MMA	As(V)
第一次稀释	标准物质称样量/g	0.5846	0.3165	0.6526	0.9418
	稀释后总重/g	20.5244			
	稀释引入不确定度/%	0.12	0.22	0.11	0.08
第二次稀释	混合溶液称样量/g	0.2046			
	稀释后总重/g	32.0348			
	稀释引入不确定度/%	0.35	0.35	0.35	0.35
相对合成标准不确定度/%		0.37	0.41	0.37	0.36

将标准物质引入的不确定度与混合标准溶液配制引入的不确定度分量进行合成,则砷胆碱、二甲基砷、一甲基砷和砷酸根溶液浓度引入的相对标准不确定度 $u_{\text{cr}}(C_{\text{S}})$ 分别为 2.1% 、 1.8% 、 1.7% 、 1.2% 。

F.4.2 标准溶液中各砷形态峰高测定引入的相对标准不确定度 [$u_{\text{cr}}(H_{\text{S}})$]

对浓度为 5 ng/g 的砷胆碱、二甲基砷、一甲基砷和砷酸根混合溶液连续进样 3 次，测定结果见表 F.3。采用极差法评定各砷形态峰高测定引入的相对标准不确定度。查表得测定次数为 3 时的极差系数 C 为 1.69，则由标准溶液中砷胆碱峰高测定引入的相对标准不确定度为：

$$\frac{55}{1.69 \times \sqrt{3} \times 1\,635} \times 100\% = 1.2\%$$

因此由标准溶液中各砷形态峰高测定引入的相对标准不确定度 $u_{cr}(H_S)$ 分别为 1.2%、1.2%、0.7% 和 1.0%。

表 F.3 AsC、DMA、MMA、As(V) 峰高测定结果

砷形态	AsC	DMA	MMA	As(V)
1	1 637	1 153	1 101	798
2	1 607	1 172	1 091	786
3	1 662	1 194	1 080	776
平均值	1 635	1 173	1 091	787
极差 R	55	41	21	22

F.4.3 基线噪声测定引入的相对标准不确定度 $[u_{cr}(H_N)]$

分别对上述 5 ng/g 样品谱图测定基线噪声，测定结果见表 F.4。同理，由基线噪声测定引入的相对标准不确定度为：5.8%。

表 F.4 基线噪声测定结果

测定次数	基线噪声
1	10.5
2	9.7
3	11.5
平均值	10.6
极差/ R	1.8

F.4.4 进样体积引入的相对标准不确定度 $[u_{cr}(V)]$

在进行最小检测浓度测定时，进样体积为 20 μL 。参照 JJG 646—2006《移液器检定规程》，取样 20 μL 时的重复性为 2%；容量允许误差为 $\pm 4\%$ ，假设符合均匀分布，则由进样体积引入的相对不确定度为：

$$\sqrt{\left(\frac{4\%}{\sqrt{3}}\right)^2 + (2\%)^2} = 3.1\%$$

F.5 相对合成标准不确定度 (u_{cr})

按公式 (F.2) 计算最小检测浓度的相对合成标准不确定度，4 种砷形态最小检测浓度的各项不确定度和相对合成标准不确定度见表 F.5。

表 F.5 AsC、DMA、MMA、As(V)最小检测浓度不确定度分量汇总表

不确定度来源	AsC %	DMA %	MMA %	As(V) %
$u_{cr}(C_S)$	2.1	1.8	1.7	1.2
$u_{cr}(H_S)$	1.2	1.2	0.7	1.0
$u_{cr}(H_N)$	5.8	5.8	5.8	5.8
$u_{cr}(V)$	3.1	3.1	3.1	3.1
u_{cr}	7	7	7	7

F.6 相对扩展不确定度(U_{cr})

4 种砷形态最小检测浓度测定结果的相对扩展不确定度为： $U_{cr} = ku_{cr}$ ，取包含因子 $k=2$ ，由表 F.5，4 种砷形态最小检测浓度测定结果的相对扩展不确定度均为 14%。