



T/CAIA

中国分析测试协会标准

T/CAIA/YQ005-2018

液相色谱仪性能测试方法

Performance testing method of liquid chromatograph

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/T 1.1-2009 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：大连依利特分析仪器有限公司

本标准参与起草单位：中国分析测试协会、中国计量科学研究院、中国科学院化学所、北京大学、安捷伦科技中国有限公司、赛默飞世尔科技中国有限公司、北京东西分析仪器有限公司、赛智科技有限公司、上海天美科学仪器有限公司、北京普源精电科技有限公司、岛津企业管理中国有限公司、北京普析通用仪器有限公司、上海伍丰科学仪器有限公司、北京创新通恒科技有限公司

本标准主要起草人：孙元社、汪正范、张庆合、刘国谔、刘虎威、李彤、李浪、梁立娜、顾好粮、欧阳海东、虞雄华、张欣、邓力、张习志、王淑杰、乔燕燕、张浩

液相色谱仪性能测试方法

1 范围

本标准规定了液相色谱仪主要性能测试方法。

本标准适用于高效液相色谱仪(HPLC)、超高效液相色谱仪(UPLC)。

本标准测试方法分为单元部件和仪器整机两部分。

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（包括所有的修改版）适用于本文件。

GB/T 11606-2007 分析仪器环境试验方法

GB/T 26792-2011 高效液相色谱仪

GB/T 25472-2010 色谱数据工作站

GB/T 30433-2013 液相色谱仪测试用标准色谱柱

GB/T 32267-2015 分析仪器性能测定术语

GB/T 9008-2007 液相色谱法术语 柱色谱法和平面色谱法

JJG 705-2014 液相色谱仪检定规程

GB/T 6682-2008 分析实验室用水规格和试验方法

3 条件要求

3.1 仪器工作条件

环境温度：15℃~35℃；

相对湿度：20%~80%；

供电电源：电压 220 V±22V，频率 50 Hz±0.5 Hz，并接地良好；

室内避免易燃、易爆和强腐蚀性气体及强烈震动、电磁干扰，有良好的通风装置。

3.2 试验条件

试验用计量仪器、仪表和玻璃器皿等均按有关规定，经计量检定单位检定合格并满足量程和精度的要求；

标准溶液与试剂：标准溶液应使用满足相关标准的有证标准物质，并按照相关要求配制，各种试剂应使用优级纯或分析纯。

4 单元部件性能指标的测试

4.1 恒流泵

4.1.1 密封性

4.1.1.1 设备与试剂

高压截止阀一个，耐压不小于仪器压力上限 120%；精密压力表一个，量程不小于仪器压力上限的 120%，0.4 级；三通一个；秒表一块，分度值不大于 0.1 s。

纯水：二次蒸馏水，满足《GB/T 6682-2008 分析实验室用水规格和试验方法》中一级水要求，以下同。

4.1.1.2 测试方法

通过三通将恒流泵、高压截止阀和精密压力表连接，恒流泵最高压力设定为仪器压力上限 90% 处。以纯水为流动相，待系统排出气体，流量设置为 0.1 mL/min；运行仪器，将高压截止阀处于截流状态，压力将逐渐上升，达到仪器压力上限 90% 时，停止运行；记录此时压力表示值 p_1 ，保持 10min 后，记录压力示值 p_2 。按式(4-1)计算压力降。

$$\Delta p = p_1 - p_2 \dots \dots \dots (4-1)$$

式中：

Δp —压力下降值，MPa；

p_1 —达到上限值90%时的压力表示值，MPa；

p_2 —停泵10min后压力表示值，MPa。

4.1.2 流量准确度与精密度

4.1.2.1 设备与试剂

秒表一块，分度值不大于 0.1 s；带探针数字温度计一支，分度值不大于 0.1℃；分析天平一台，根据流量大小选择合适载荷，测试质量控制在天平载荷的 60% 左右，准确度不低于 II 级，实际分度值不大于 0.1 mg；背压装置一个，在设定流量下可提供(8±2)MPa 背压；合适规格的称量瓶三个。

纯水。

4.1.2.2 测试方法

连接恒流泵入口、出口管路，以纯水为流动相（将数字温度计探针插入流动相内，测定此时流动相的温度），分别设定仪器流量上限的 1%、10% 和 50%，调整背压在(8±2)MPa。待仪器运行稳定后，按照表 1 要求收集流动相，采用秒表计时，记录数据。分别按照式(4-2)、式(4-3)计算流量准确度和精密度。

表1 恒流泵流量测试要求

设定流量值 $q/(\text{mL}/\text{min})$	收集流动相时间 t/min	测量次数
0.1	10	5
1.0	5	7
5.0	2	7

注：流量的设定可根据恒流泵的流量范围而定，此处以流量上限为10 mL/min为例。

$$S_s = \frac{\bar{q}_m - q_s}{q_s} \times 100\% \dots\dots\dots (4-2)$$

$$S_R = \frac{q_{\max} - q_{\min}}{\bar{q}_m} \times 100\% \dots\dots\dots (4-3)$$

式中：

S_s —流量准确度(%)；

S_R —流量精密度(%)；

q_s —流量设定值， mL/min；

$q_m - q_m = (m_2 - m_1) / \rho t$ ，流量实测值， mL/min；

m_1 —称量瓶质量， g；

m_2 —称量瓶+收集流动相质量， g；

ρ —试验温度下流动相密度， g/mL；

t —收集流动相时间， min；

q_{\max} —同一组测量中流量最大值， mL/min；

q_{\min} —同一组测量中流量最小值， mL/min。

\bar{q}_m —同一组流量测量的算术平均值， mL/min

注：为方便起见，亦可采用检定合格的液体流量计（精度不低于0.01 mL/min）测试流量准确度与精密度。

4.1.3 压力脉动

4.1.3.1 设备与试剂

精密压力表一个，量程不小于仪器压力上限的 120%， 0.4 级；背压装置一个：在设定 1.0 mL/min 流量下，在 0~30 MPa 范围内可调；秒表一块，分度值不大于 0.1 s。

纯水。

4.1.3.2 测试方法

依次连接恒流泵、精密压力表、背压装置入口与出口管路，以纯水为流动相，设定流量为仪器流量上限的 10%，调整背压为仪器压力上限的 20%左右（如仪器压力上限为 40 MPa，则背压调整在(8±2)MPa；如仪器压力上限为 100 MPa，则背压调整在(20±2)MPa）。待仪器运行稳定后，监测精密压力表示值，记录 10 min 内的最大、最小压力值及平均值（每间隔 1 min

读数一次，计算平均值 \bar{p} 。按照式(4-4)计算压力脉动率 δ_p 。

$$\delta_p = \frac{p_{\max} - p_{\min}}{\bar{p}} \times 100\% \dots\dots\dots (4-4)$$

式中：

p_{\max} ——最大压力值，MPa；

p_{\min} ——最小压力值，MPa；

\bar{p} ——平均压力值，MPa。

4.2 自动进样器

4.2.1 进样准确度与精密度

4.2.1.1 设备与试剂

分析天平一台，准确度不低于 II 级，实际分度值不大于 0.1 mg；2 mL 样品瓶若干。

纯水。

4.2.1.2 测试方法

启动自动进样器，排除管路气泡，清洗进样针，取 2 mL 的进样瓶，加入一定量的纯水，用分析天平称量，记录数据。按表 2 执行取样，每次取样结束后，均对进样瓶进行称量，记录数据。按式(4-5)和式(4-6)进行计算 S_S 和 S_R ，作为进样准确度与精密度*。

表2 自动进样器进样准确度与精密度测试要求

取样量设定值 V/ μ L	5	10	20	25	50	100
每次取样遍数	20	10	5	4	2	1
重复取样次数	3	3	3	3	3	3

注：测定过程中同时记录环境温度，根据样品环体积设定大、中、小三个取样量。

$$S_S = \frac{(\bar{V}_m - V_0)}{V_0} \times 100\% \dots\dots\dots (4-5)$$

$$S_R = \frac{V_{\max} - V_{\min}}{V_m} \times 100\% \dots\dots\dots (4-6)$$

式中：

S_S ——进样准准确度；

S_R ——即进样精密度；

$\bar{V}_m - V_m = (m_2 - m_1) / \rho$ ，每次取样体积平均值的平均值， μL ；

m_1 —样品瓶质量，g；

m_2 —样品瓶+收集流动相质量，g；

ρ —试验温度下流动相密度，g/mL；

V_{\max} —同一组测量中取样体积测量最大值；

V_{\min} —同一组测量中取样体积测量最小值；

V_0 —取样量设定值；

4.2.2 线性

4.2.2.1 设备与试剂

同 4.2.1.1。

4.2.2.2 测试方法

同 4.2.1.2，依次设定进样体积为 5 μL ，10 μL ，20 μL ，25 μL ，50 μL （如样品环体积为 100 μL ），每个体积连续测量三次，记录数据，取算术平均值 \bar{V}_m ，与对应的取样体积作一元线性拟合校准曲线，得出线性相关系数 r 。

4.2.3 残留

4.2.3.1 设备与试剂

高效液相色谱系统一套，C18 色谱柱一支（满足《GB/T 30433-2013 液相色谱仪测试用标准色谱柱》标准要求，理论塔板数不低于 18000，以下同）。

0.1 mg/mL 的萘/甲醇溶液；85% 甲醇水溶液。

4.2.3.2 测试方法

将自动进样器连入测试用高效液相色谱系统中，采用 C18 色谱柱连接自动进样器出口与检测器入口，启动仪器，设置检测器波长为 254 nm，以 85% 甲醇水溶液为流动相，流量设定为 1.0 mL/min，平衡系统。启动进样器，排除管路气泡，清洗进样针，取 2 mL 的进样瓶，加入一定量的 0.1 mg/mL 的萘/甲醇溶液，放入自动进样器托盘指定位置。设置自动进样器参数，进样前后各清洗 1 次（清洗体积为系统体积的 3~5 倍），依次注入 20 μL 的 0.1 mg/mL 的萘/甲醇

溶液和 100% 甲醇溶液。重复测量三次，记录色谱峰面积，取算术平均值，按式(4-7)计算残留量。

$$C_m = \frac{\bar{A}_{\text{空白}}}{\bar{A}_{\text{样品}}} \times 100\% \dots\dots\dots (4-7)$$

式中：

C_m —残留量，%；

$\bar{A}_{\text{空白}}$ —100% 甲醇溶液峰面积的平均值；

$\bar{A}_{\text{样品}}$ —萘/甲醇溶液峰面积的平均值；

4.2.4 最小进样时间

在色谱数据工作站上设定分析方法，编辑序列，进样量设为 20 μL ，选择不洗针模式，点击运行序列，同时用秒表计时，至完成进样，色谱工作站开始采集数据为止，记录此过程的时间为最小进样时间。

4.3 色谱柱恒温箱

4.3.1 温度准确度与精密度

4.3.1.1 设备与试剂

校准过的带探针数字温度计一台，分度值不大于 0.1 $^{\circ}\text{C}$ ；空色谱柱管一支。

4.3.1.2 测试方法

将数字温度计探针放置在一支空色谱柱的中心，将空色谱柱固定在色谱柱温箱内放置色谱柱处，选择 4 $^{\circ}\text{C}$ (制冷¹)、室温+10 $^{\circ}\text{C}$ ，40 $^{\circ}\text{C}$ ，温度上限的 90% 进行测量。按温度从低到高顺序升温，开机加热或制冷 60 min 后，每隔 5 min 记录一次数字温度计显示温度²，测试五次计算平均值。按照公式(4-8) 和(4-9)计算温度准确度与精密度。

$$t_s = \bar{t} - t_0 \dots\dots\dots (4-8)$$

$$t_c = t_{\text{max}} - t_{\text{min}} \dots\dots\dots (4-9)$$

式中：

t_s —温度设定值误差，作为温度准确度， $^{\circ}\text{C}$ ；

\bar{t} —为 5 次测量的平均值， $^{\circ}\text{C}$ ；

t_0 —温度设定值，单位为摄氏度（℃）；

t_c —控温稳定性，作为温度精密度，℃；

t_{\max} — x 次测量最大值，℃；

t_{\min} — n 次测量最小值，℃

注1：如色谱柱恒温箱具有制冷功能时，才需测试；

注2：亦可通过计算机软件实时检测温度变化曲线，待仪器稳定后，记录温度曲线，计算温度准确度与精密度。

4.4 检测器

4.4.1 通用性能指标

4.4.1.1 静态基线噪声与漂移

(1) 设备与试剂

色谱数据工作站一套，纯水。

(2) 测试方法

按照表3要求，设定仪器参数，连接测试系统。开机预热60 min后，记录基线60 min；取60 min内平行包络线的中心线的起点与终点的差值作为检测器的基线漂移（如图1所示）；选取所记录基线中噪声较大的5 min作为计算噪声的基线，以1 min为界画平行包络线（如图2所示），按式（4-10）计算短期基线噪声。5个包络线宽度的平均值，作为检测器基线噪声。

表3 不同类型液相色谱检测器基线噪声与漂移测试要求

序号	检测器类型	仪器参数设置	测试条件与要求	单位
1	紫外-可见检测器 (UV-Vis) 二极管阵列检测器 (DAD)	检测波长: 254 nm 时间常数: 1 s	空池	AU
2	示差折光检测器 (RID)	流通池温度设为 40 池	湿池(充满纯水)	RIU
3	荧光检测器(FLD)	激发波长: 290 nm; 发射波长: 330 nm 标准灵敏档	湿池 (充满纯水)	FU
4	蒸发光散射检测器 (ELSD)	仪器推荐温度和氮气流量	-	V

$$N_d = \sum_{i=1}^5 y_i / n \dots\dots\dots (4-10)$$

式中：

N_d —短期基线噪声，单位见表3；

y_i —第 i 个平行包络线基线宽度，单位见表3；

n —平行包络线个数（此处 $n=5$ ）。

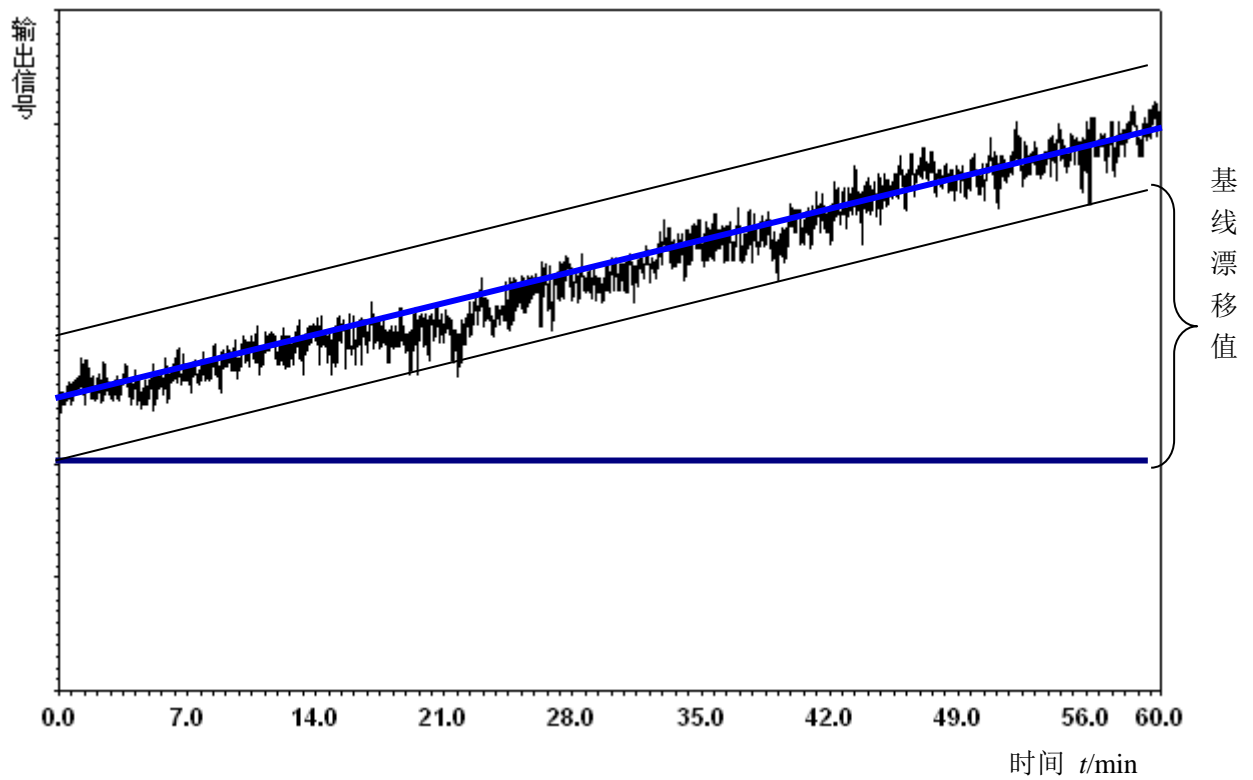


图1 基线漂移计算示意图

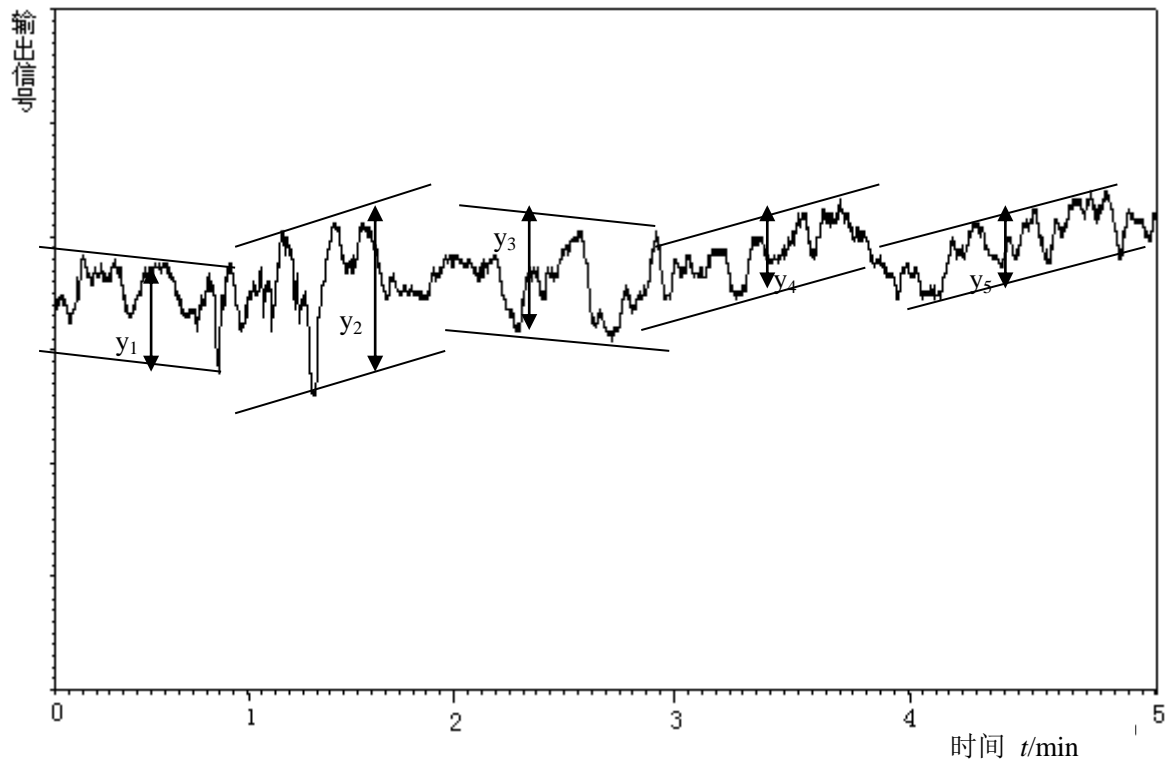


图2 基线噪声计算示意图

4.4.1.2 信噪比

(1) 设备与试剂

色谱数据工作站一套；二元梯度系统一套(梯度误差不大于±1%度误差)或1 mL注射器一支；试剂样：按照表4配制标准样品。

(2) 测试方法

将检测器与二元梯度系统，以及色谱数据工作站连接好，按照表3设置仪器参数。开机预热后，以甲溶液为流动相A注入，1.0 mL/min的流量平衡系统，冲洗流通池至示值稳定后归零。然后以乙溶液为流动相B注入流通池，检测器示值稳定后记录响应信号值，重复测试三次，取算术平均值。然后按式~~-(4-11)-~~计算信噪比(S/N)，噪声计算方法参照4.4.1.1。

$$S/N = \frac{H}{N} \dots\dots\dots (4-11)$$

式中：

S/N—检测器信噪比；

H—检测器信号响应值；

N—基线噪声。

表4 不同类型液相色谱检测器信噪比、线性范围与灵敏度测试要求

序号	检测器类型	甲溶液	乙溶液(S/N 值测定)	丙溶液(C _H 值测定)
1	紫外-可见检测器 (UV-Vis) 二极管阵列检测器 (DAD)	纯水	0.001%丙酮水溶液	0.1%、0.2%、 0.3%、……3%液%丙 酮水溶液
2	示差折光检测器 -(RID)-	纯水	0.01 mg/mL 丙三醇/ 水溶液	1、2、3、……1 mg/mL 丙三醇/水溶液
3	荧光检测器(FLD)	甲醇	0.001 mg/mL 萘/甲醇 水溶液(或纯水的拉 曼光谱)	0.01、0.02、 0.03、……3 拉曼光 谱/mL 萘/甲醇水溶液
4	蒸发光散射检测器 -(ELSD)-	纯水	0.1 mg/mL 葡萄糖	1、2、3、…… mg/mmL 葡萄糖

注1：仍未达到线性拐点，则需加大或减小试样浓度后继续进行测试。

4.4.1.3 线性范围与灵敏度

(1) 设备与试剂

色谱数据工作站一套；1 mL注射器一支；试样：不同按照表 4 配制 1 个空白甲溶液，配制 10 个系列浓度丙溶液。如紫外-可见检测器配制试样甲溶液：纯水；试样丙溶液：丙酮水溶液浓度依次为 0.1%、0.2%、0.3%、……、1.0%。

(2) 测试方法

将检测器和色谱数据工作站连接好，按照表3设置仪器参数。开机预热后，用注射器直接向检测池内注入表4甲溶液，冲洗检测池至示值稳定后将检测器回零。然后向检测池内依次注入表4乙溶液，充满检测池并使示值稳定，记录各浓度下的响应信号值，每个浓度重复测试三次，取算术平均值。以前五个浓度点和对应响应信号值作标准曲线，计算出后五点的理论响应值，与对应含量的响应信号值比较，响应信号值刚好大于计算值5%时，认为曲线弯曲，此点浓度作为线性上限 C_H 。

C_L 值测定(信噪比推算法)：以4.4.1.2测得结果线性推算信噪比为3时对应的浓度，即作为线性下限 C_L 。

最后，由 C_H/C_L 算出检测器线性范围， C_H 值测定时标准曲线斜率作为检测器灵敏度。

4.4.2 紫外-可见检测器/二极管阵列检测器

4.4.2.1 波长准确度与精密度

(1) 设备与试剂

色谱数据工作站一套，1 mL注射器一支，氧化钽滤光片或0.4%氧化钽的10%高氯酸溶液：特征波长为242 nm，361 nm，536 nm。另外，亦可参照GB/T 26792-2011，采用0.0601 mg/mL重铬酸钾的0.05 mol/L硫酸溶液(紫外吸收波长标准溶液，特征波长为235 nm，257 nm，313 nm和350 nm)测试。

(2) 测试方法

将检测器和色谱数据工作站连接好，开机预热稳定后，将氧化钽滤光片放置在流通池处或将0.4%氧化钽的10%高氯酸溶液注入流通池进行光谱扫描，重复测试三次，记录并保存，计算谱线波峰的波长示值与特征波长值之差。按照此法依次检验各个特征波长的示值误差，取其中最大值作为检测器波长准确度。计算重复三次中最大值与最小值之差作为检测器波长精密度。

4.4.3 示差折光检测器折光响应值准确度

4.4.3.1 设备与试剂

色谱数据工作站一套；1 mL注射器一支或恒流泵一台；0.872 mg/mL 丙三醇水溶液（对应响应值为 1×10^{-4} RIU）和0.436 mg/L 丙三醇水溶液（对应响应值为 5×10^{-5} RIU）。

纯水。

4.4.3.2 测试方法

将检测器和色谱数据工作站连接好，开机预热，首先将纯水注入参比池和样品池，冲洗稳定后归零；然后将 0.436 mg/L 和 0.872 mg/L 丙三醇水溶液依次注入样品池，示值稳定后，记录响应值，重复三次取算术平均值，最后与标准值比较，计算 RIU 与 mV 的对应关系。

4.4.4 荧光检测器波长准确度与精密度

4.4.4.1 设备与试剂

色谱数据工作站一套，1 mL 注射器一支。

纯水，或者 1×10^{-4} mg/mL 萘甲醇溶液。

4.4.4.2 测试方法

将检测器和色谱数据工作站连接好，开机预热稳定后，向检测池内注入纯水，待检测器示数稳定后，分别设定纯水拉曼光谱的激发/发射特征波长为 350 nm/397 nm，进行激发和发射光谱扫描，重复测试三次，记录并保存光谱图。按照此法依次检验各个特征波长的示值误差，取其中最大值作为检测器波长准确度。计算重复三次中最大值与最小值之差作为检测器波长精密度。

另外，亦可采用 1×10^{-4} mg/mL 萘甲醇溶液测试，激发/发射特征波长为 290 nm/330 nm。

5. 仪器整机性能指标的测试

5.1 动态基线噪声与漂移

5.1.1 设备与试剂

色谱数据工作站一套，阻尼管或测试用 C18 色谱柱一支(理论塔板数不低于 18000)；

甲醇(色谱纯)或纯水。

5.1.2 测试方法

按照表 3 要求，设定仪器参数，连接测试系统。启动系统，以甲醇或纯水为流动相，流量为 1.0 mL/min(对 UHPLC，流量为 0.2 mL/min)，平衡稳定 60 min 后，记录基线 60 min。然后按照 4.4.1.1 方法，计算动态基线噪声与漂移。

5.2 梯度准确度与精密度

5.2.1 设备与试剂

色谱数据工作站一套，紫外-可见检测器一台，两通一个，背压装置(10±2)MPa一套。

丙酮(分析纯)，纯水；流动相 A，纯水；流动相 B，0.1%丙酮/水溶液。

5.2.2 测试方法

通过两通和背压装置将梯度系统与检测器相连，检测器波长设置为 254 nm；色谱数据工作站与梯度系统、检测器信号输出端连接，按图 3 设置梯度参数。恒流泵总流量设为 1.0 mL/min，待仪器稳定后，开始采集数据，得到梯度曲线。测量各种溶液配比时的输出信号值，用公式(5-1)计算各种溶液配比时的梯度误差，取其中最大者为梯度准确度，重复三次，按照公式(5-2)计算梯度精密度。对于四元梯度系统采用同样的方法分别测定 AB、AC、CD、BC、BD 五组台阶梯度，每组重复三次。

$$T_{Ci} = L_{ii} - \frac{V_i - V_A}{V_B - V_A} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (5-1)$$

式中：

T_{Ci} —第*i* 段梯度误差，%，*i*=1, 2, 3, 4；

L_{ii} —第*i* 段设定梯度值，%，*i*=1, 2, 3, 4；

V_A —流动相A100%时输出信号值；

V_B —流动相B100%时输出信号值；

V_i —第*i* 段梯度输出信号值，%，*i*=1, 2, 3, 4。

$$T_{Ri} = \frac{L_{ti\max} - L_{ti\min}}{\overline{L_{ti}}} \quad \dots\dots\dots (5-2)$$

式中：

T_{Ri} —第*i* 段梯度稳定性误差（精密度）%，*i*=1, 2, 3, 4；

$L_{ti\max}$ —第*i* 段梯度最大值，%，*i*=1, 2, 3, 4；

$L_{ti\min}$ —第*i* 段梯度最小值，%，*i*=1, 2, 3, 4；

$\overline{L_{ti}}$ —第*i* 段梯度平均值，%，*i*=1, 2, 3, 4；

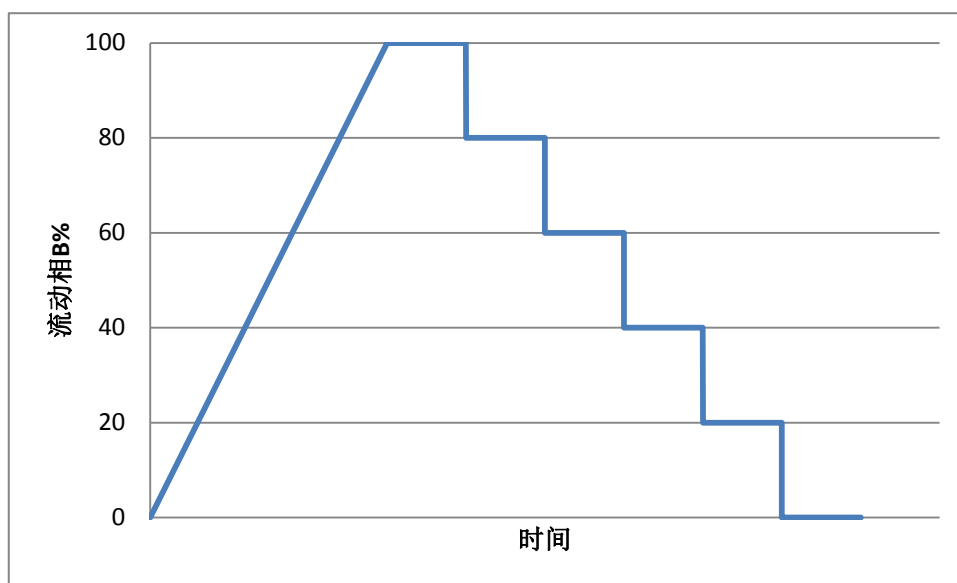


图3 梯度程序示意图

5.3 系统延迟体积

设备与试剂同5.2.1。

测试方法参照5.2.2，先以100%流动相A，0.2 mL/min平衡系统，基线稳定后，按照表5设置梯度程序，启动程序采集检测器信号，记录谱图并保存。然后在谱图上读取基线上扬拐点（50%响应信号处）对应的的时间t(min)，按照公式(5-3)计算梯度系统延迟体积。

表5 系统延迟体积梯度设置表

时间 t/min	流动相 A /%	流动相 B /%	流量 q/(mL/min)
0	0	100	0.2
10	100	0	0.2

$$V_0 = q \cdot t \dots \dots \dots (5-3)$$

式中：

V_0 —系统延迟体积， mL；

q —流量， mL/min， 此处为0.2mL/min；

t —基线上扬拐点（中间点）对应的的时间， min。

5.4 密封性

参照4.1.3，测试点为压力上限90%，测试位置：(1)进样阀后，色谱柱前；(2)色谱柱后，检测池前。观察恒流泵压力降，滤纸检测是否有泄漏。

5.5 重复性

5.5.1 设备与试剂

色谱工作站一套,带 20 μL 样品环~~(对于 UHPLC, 选择 1 μL 样品环)~~的手动进样阀一个(配自动进样器则不需要),合适规格的注射器一支(配自动进样器则不需要),C18 色谱柱一支(理论塔板数不低于 18000)或阻尼管;试样参见表 6;流动相为 85% 甲醇水溶液(样品色谱峰保留因子 k 值不低于 3)或纯水。

5.5.2 测试方法

仪器整机系统(包括恒流泵、检测器、色谱柱、进样系统、色谱工作站等)连接好,按照仪器系统配置的检测器类型选择流动相等测试条件和参数,见表3和表6。

以85% 甲醇水溶液为流动相,流量为1.0 mL/min,基线稳定后注入20 μL相应的试样,记录保留时间和峰面积,连续7次。

注:对于UHPLC,色谱柱选择亚2 μm, 2.1×50mm,流量设为0.2 mL/min,进样量为1 μL。分别将保留时间、峰面积测试数据代入式(5-4)计算定性、定量重复性RSD值。

$$RSD = \sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 / (n-1) \times \frac{1}{\bar{X}}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (5-4)$$

式中:

RSD—定性、定量重复性相对标准偏差;

X_i —第 i 次测得的保留时间或峰面积;

\bar{X} — n 次测量结果的算术平均值;

i —测量序号;

n —测量次数($n=7$)。

5.6 检出限与定量限

设备与试剂同5.5.1,试样按照表6选择。

测试方法参照5.5.2,基线稳定后注入相应的试样,采集谱图,记录色谱图中试样的峰高和基线噪声,重复三次取平均值。然后按式(5-5)、(5-6)计算,作为仪器的检出限~~($S/N=3$)~~与定量限~~($S/N=10$)~~。

$$c_{LOD} = \frac{3N_i cV}{20H} \quad \dots\dots\dots (5-5)$$

$$c_{LOQ} = \frac{10N_i cV}{20H} \quad \dots\dots\dots (5-6)$$

式中:

c_{LOD} —检出限, mg/mL(以最小检出浓度计);

c_{LOQ} —定量限, mg/mL(以最小定量浓度计);

N_1 —动态基线噪声, AU (或V) ;

c —样品浓度, mg/mL;

H —样品峰高, AU (或V) ;

V —进样体积, μL ;

注: 式中的数字“20”为标准的进样体积, μL 。

5.7 线性范围

设备与试剂同5.5.1, 试样按照表6选择。

测试方法参照5.5.2, 基线稳定后, 由低到高, 依次注入10个不同浓度20同浓相应的试样, 采集谱图, 每个浓度重复测试三次, 取算术平均值。以前五个浓度点和对应峰面积作标准曲线, 计算出后五点的理论峰面积, 与对应含量的峰面积比较, 峰面积刚好大于计算值5%时, 认为曲线弯曲, 此点浓度作为线性上限 C_H 。

以5.6测得的检测限作为线性下限 C_L 。最后, 由 C_H/C_L 算出检测器线性范围。

表6 配置不同检测器时试样的选择

序号	检测器类型	重复性	检出限与定量限	线性范围 C_H 试样 (10 点)
1	紫外-可见检测器 (UV-Vis) 二极管阵列检测器 (DAD)	0.1 mg/mL 萘/甲醇 标准溶液	1.0×10^{-4} mg/mL 萘 /甲醇标准溶液	0.1、0.2、0.3、……1.0 mg/mL 萘/甲醇标准溶液
2	示差折光检测器 (RID)	1.0 mg/mL 丙三醇水 溶液	0.001 mg/mL 丙三 醇水溶液	1、2、3、……10 mg/mL 丙 三醇水溶液
3	荧光检测器 (FLD)	0.001 mg/mL 萘/甲 醇溶液	1.0×10^{-6} mg/mL 萘 /甲醇溶液	0.001、0.002、0.003、…… 0.01 mg/mL 萘/甲醇溶液
4	蒸发光散射检测器 (ELSD)	1.0 mg/mL 葡萄糖水 溶液	0.1 mg/mL 葡萄糖 水溶液	1、2、3、……10 mg/mL 葡 萄糖水溶液

注: 仍未达到线性拐点, 则需加大或减小试样浓度后继续进行测试。