

Evaluation and Expression of Measurement Uncertainty for Liquid Chromatography-Atomic Fluorescence Spectrometry (LC-AFS)

Mingyang Rui Ran An Hao Wu Shijia Wang

Changchun Metrology and Testing Technology Research Institute, Changchun, Jilin, China 130012

Abstract

The liquid chromatography-atomic fluorescence spectrometry (LC-AFS) is a highly efficient instrument for elemental speciation analysis, primarily used for the detection of valence states and compound forms of elements such as arsenic, mercury, selenium, and antimony. It holds significant application value in environmental monitoring, food safety, life sciences, and materials research. To ensure the accuracy and reliability of detection data, the instrument's metrological performance must comply with the requirements of JJG1151-2025 "Verification Regulation for Liquid Chromatography-Atomic Fluorescence Spectrometry." However, in practical calibration processes, factors such as pump flow stability, baseline noise, purity of reference materials, chromatographic column separation efficiency, and atomizer performance may all affect the accuracy of calibration results. This study systematically analyzes these sources of uncertainty and quantitatively evaluates key parameters in accordance with JJG1151-2025, with a focus on the uncertainty contributions of pump flow rate and minimum detectable quantity. The research provides a scientific basis for the calibration of LC-AFS, contributing to the improvement of data reliability in elemental speciation analysis and offering guidance for instrument performance evaluation and laboratory quality control.

Keywords

liquid chromatography-atomic fluorescence spectrometer; pump flow rate; minimum detection limit; uncertainty evaluation

液相色谱 - 原子荧光联用仪测量不确定度评定与表示

芮铭阳 安然 吴昊 王世家

长春市计量检定测试技术研究院, 中国 · 吉林 长春 130012

摘要

液相色谱-原子荧光联用仪 (LC-AFS) 是一种高效的元素形态分析仪器, 主要用于砷、汞、硒、锑等元素的价态及化合物形态检测, 在环境监测、食品安全、生命科学及材料研究等领域具有重要应用价值。为确保检测数据的准确性和可靠性, 仪器的计量性能必须符合 JJG1151-2025 《液相色谱-原子荧光联用仪检定规程》的要求。然而, 在实际校准过程中, 泵流量稳定性、基线噪声、标准物质纯度、色谱柱分离效率及原子化器性能等因素均可能影响校准结果的准确性。本文系统分析了这些不确定度来源, 并依据 JJG1151-2025 对关键参数进行量化评估, 重点考察了泵流量和最小检测量的不确定度贡献。本研究为 LC-AFS 的校准提供了科学依据, 有助于提高元素形态分析数据的可靠性, 对仪器性能评价和实验室质量控制具有指导意义。

关键词

液相色谱-原子荧光联用仪; 泵流量; 最小检测量; 不确定度评定

1 引言

液相色谱-原子荧光联用仪 (LC-AFS) 作为元素形态分析的核心工具, 在砷、汞等有毒元素形态检测中具有不可替代性。近年来, 随着《食品安全国家标准》GB 2762-2022 对元素形态限值的要求更严, 以及环境领域 HJ 1269-2022 等新标准的实施, 对仪器计量性能的要求显著提高。当前 LC-AFS 校准面临两大瓶颈: 一是现有规程 (JJG 1151-

2025) 中泵流量与最小检测量的不确定度贡献机制尚未明确量化; 二是色谱柱效衰减、原子化器稳定性等动态因素对校准结果的干扰缺乏系统性评估。这导致实验室间数据可比性差, 尤其影响低浓度形态分析的可靠性。本研究通过建立泵流量误差和最小检测量的不确定度数学模型, 量化关键影响因素 (如流动相密度温变效应、基线噪声时变特性), 为仪器性能评价提供可溯源的计量学依据。论文首先解析不确定度来源, 继而通过实验验证关键参数, 最后提出校准优化建议。

【作者简介】芮铭阳 (1987-), 女, 中国吉林长春人, 本科, 高级工程师, 从事化学计量研究。

2 测量方法

测量依据：国家计量检定规程JJG 1151-2025《液相色谱-原子荧光联用仪》检定规程。

测量环境条件：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。无强烈的机械振动和电磁干扰。

测量标准：秒表：分度值不大于0.1s，须经检定合格。分析天平：实际分度值不大于0.1mg，需经检定合格。吸量管、容量瓶：A级合格。

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)μg/g，相对扩展不确定度 $U_{rel} \leq 5\%$ ($k=2$)。

辅助设备：砷(As)元素空心阴极灯。

3 数学模型

3.1 泵流量设定值误差

$$F = \frac{m}{t \times \rho}$$

式中： F —流量(mL/min)；

m —收集到的流动相质量，g；

t —收集流动相时间，s；

ρ —流动相的密度，g/cm³。

3.2 最小检测量

$$C_L = \frac{2N_d CV}{1000H}$$

式中： C_L —最小检测量，ng；

N_d —进样状态下的噪声，荧光强度；

C —各组分浓度，ng/mL；

H —各组分的信号峰高值，荧光强度；

V —进样体积，μL。

4 不确定度来源与量化分析

4.1 泵流量设定值误差不确定度评定

泵流量设定值误差的不确定度来源主要为：重复性引起的不确定度，流动相质量引入的不确定度，时间引入的不确定度，流动相密度引入的不确定度。

4.1.1 重复性引起的不确定度

以检定1.0mL/min为例，检定过程中对同一台被检仪器的每一个设定的流量重复十次，测得值分别为：0.993、0.996、0.998、0.992、0.990、0.997、0.992、0.990、0.994、0.993(mL/min)

标准偏差为： $s=0.0028$ (mL/min)

平均值为： $\bar{X}=0.9935$ (mL/min)

平均值的相对标准不确定度：

$$u_{1-1} = \frac{S}{\bar{X}} \times 100\% = \frac{0.0028}{0.9935} \times 100\% = 0.28\%$$

4.1.2 流动相质量引入的不确定度

规程规定测量流动性质量的天平的最小分度为0.01g，需要经过两次称重，可以认为服从均匀分布，则 $k=\sqrt{3}$ ，故该分量标准不确定度为 $0.002/\sqrt{3}$ ，称量流动相质量的平均值为3.674g，故相对标准不确定度：

$$u_2 = \frac{0.002}{\sqrt{3} \times 3.674} \times 100\% = 0.03\%$$

4.1.3 时间引入的不确定度

规程规定计时秒表最小分度为0.1s，可以认为服从均匀分布，则 $k=\sqrt{3}$ ，故该项相对不确定度：

$$u_3 = \frac{0.1}{\sqrt{3} \times 300} \times 100\% = 0.02\%$$

4.1.4 流动相密度引入的不确定度

20.0℃时流动相密度为0.791g/mL，实际检定环境温度22.0℃，根据密度与温度关系公式：

$\rho = \rho_{20} - k(t - 20)$ ，2℃温差引入的不确定度约为0.002g/mL，可以认为服从均匀分布，则 $k=\sqrt{3}$ ，该项标准不确定度为：

$$u(\rho) = \frac{0.002}{\sqrt{3}} \text{ (g/mL)}$$

相对标准不确定度：

$$u_4 = \frac{0.002}{\sqrt{3} \times 0.791} \times 100\% = 0.15\%$$

4.1.5 主要标准不确定度汇总表

符号	名称	数值	标准不确定度	相对标准不确定度
F_{rep}	泵流量重复性	1.000	0.0028mL/min	0.28%
m	流动相质量	3.6742g	0.002g	0.03%
ρ	流动相密度	0.791g/mL	0.002g/mL	0.15%
t	时间	300s	0.1s	0.02%

4.1.6 合成标准不确定度

$$u_c = \sqrt{\left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(t)}{t}\right)^2 + \left(\frac{u(\rho)}{\rho}\right)^2 + \left(\frac{u(F)}{F}\right)^2}$$

$$u_c = \sqrt{(0.13\%)^2 + (0.03\%)^2 + (0.15\%)^2 + (0.02\%)^2} = 0.29\%$$

4.1.7 扩展不确定度为：

$$U = k \times u_c = 2 \times 0.29\% = 0.6\% \quad (k=2)$$

4.2 最小检测量的不确定度评定

最小检测量的不确定度来源主要为：测量重复性引入的不确定度，色谱峰高误差引入的不确定度，基线噪声引入的不确定度，标准物质引入的不确定度，体积误差引入的不确定度。

4.2.1 测量重复性引入的相对标准不确定度分量

$u_{rel}(H)$

测得10次的峰高为36.3、38.0、35.7、36.9、35.4、

36.3、35.9、35.5、36.3、38.5。

计算6次测量的试验标准差 $s=1.0$

即 $u(H) = s = 1.0$ 且 $\bar{H}=36.5$ ，则

$$u_{rel1}(H) = \frac{u(H)}{H} = \frac{1.0}{36.5} \times 100\% = 2.7\%$$

4.2.2 色谱峰高误差引入的相对标准不确定度分量

u_{rel2}

测得标准溶液为 36.5，估计其标准不确定度为 0.1，故相对标准不确定度

$$u_{rel2}(H') = 0.27\%$$

$$\text{即 } u_{rel}(H) = \sqrt{[u_{rel1}(H)]^2 + [u_{rel2}(H')]^2} = 2.7\%$$

4.2.6 主要标准不确定度汇总表

符号	名称	数值	标准不确定度	相对标准不确定度
H_{rep}	峰高重复性	36.5	1.0	2.7%
H'	峰高误差	36.5	0.1	0.27%
N_d	基线噪声	3.8	0.1	2.6%
C	标准物质浓度	(0.9~1.1) $\mu\text{g/mL}$	—	2.5%
V	进样体积	100 μL	1.0 μL	1.0%

4.2.7 合成标准不确定度

$$u_{c,rel}(C_L) = \sqrt{[u_{rel}(N_d)]^2 + [u_{rel}(C)]^2 + [u_{rel}(V)]^2 + [u_{rel}(H)]^2} = 4.62\%$$

4.2.8 扩展不确定度

$$U_{rel} = k \times u_c = 2 \times 4.62\% = 9.3\%$$

5 相对扩展不确定度的报告和表示

泵流量的相对扩展不确定度： $U_{rel} = 0.6\%$ ， $k=2$ 。

最小检测量的相对扩展不确定度： $U_{rel} = 9.3\%$ ， $k=2$ 。

6 结语

本研究建立了 LC-AFS 泵流量和最小检测量的不确定度评定体系，证实：泵流量误差主要受机械重复性支配，需

4.2.3 基线噪声引入的相对标准不确定度分量 $u_{rel}(N_d)$

基线噪声量值为 3.8，估计其标准不确定度为 0.1，则相对标准不确定度为

$$u_{rel}(N_d) = 2.6\%$$

4.2.4 标准物质引入的标准不确定度分量 $u_{rel}(C)$

标准物质的扩展不确定度由标物证书给出，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 $U_{rel}=5\%$ ($k=2$)，所以 $u_{rel}(C) = \frac{U_{rel}}{k} = 2.5\%$

4.2.5 体积误差引起的相对不确定度分量 $u_{rel}(V)$

进样体积为 100 μL ，其标准不确定度为 1.0 μL ，相对不确定度为 $u_{rel}(V) = 1.0\%$

纳入周期性监控指标；最小检测量的关键制约因素为信号噪声，而非单纯灵敏度提升。首次在 JJG 1151-2025 框架下实现动态参数（如基线噪声时变特性）的量化评估，为实验室制定差异化的校准周期（如高负荷仪器每 3 个月校准）提供数据支撑。当前模型未考虑氢化物发生效率波动的影响，未来可结合同位素稀释法进一步降低不确定度。建议开展多品牌仪器的交叉验证，以完善行业通用性评价标准。

参考文献

- [1] JJG 1151-2025《液相色谱-原子荧光联用仪检定规程》[S].
- [2] JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》[S].
- [3] 仵欣, 许爱华, 孙倩芸, 隋峰. 液相色谱-原子荧光联用仪校准方法探讨[J]. 分析仪器, 2018, (4):135~139.
- [4] 贺宁. 液相色谱-原子荧光联用仪的校准[J]. 化学分析计量, 2017,(5):104~107