



中华人民共和国国家标准

GB/T 26792—2019
代替 GB/T 26792—2011

高效液相色谱仪

High performance liquid chromatography

2019-10-18 发布

2020-05-01 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

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 26792—2011《高效液相色谱仪》。

本标准与 GB/T 26792—2011 相比,主要技术内容变化如下:

- 修改了不适用的范围(见第 1 章,2011 年版的第 1 章);
- 增加了“室内应有良好通风”[见 3.1g)];
- 修改了密封性指标要求(见 3.3.1,2011 年版的 3.3.1);
- 修改了表 1 流量设定值误差和流量稳定性要求,增加了 5.0 mL/min、10.0 mL/min 两个流量测试点(见表 1,2011 年版的表 1);
- 修改了检测器主要技术指标,将各条归纳为表 2 表示(见 3.5 表 2,2011 年版的 3.5);
- 增加了二极管阵列检测器指标及测试方法、蒸发光散射检测器指标及测试方法(见表 2、4.5.1、4.5.4);
- 修改了安全要求(见 3.7,2011 年版的 3.7);
- 修改了色谱柱恒温箱试验程序(见 4.4.1.2,2011 年版的 4.4.1.2);
- 修改了示差折光检测器动态基线噪声和漂移测试(见 4.5.2.1,2011 年版的 4.5.2.1);
- 修改了示差折光检测器测试最小检测浓度的溶液(见 4.5.2.2,2011 年版的 4.5.2.2);
- 修改了荧光检测器测试最小检测浓度的溶液(见 4.5.3.3,2011 年版的 4.5.3.3)。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准由中国机械工业联合会提出。

本标准由全国工业过程测量控制和自动化标准化技术委员会(SAC/TC 124)归口。

本标准起草单位:大连依利特分析仪器有限公司、北京市计量检测科学研究院、中国计量科学研究院、北京北分瑞利分析仪器(集团)有限责任公司、上海伍丰科学仪器有限公司、上海市计量测试技术研究院、大连计量检测研究院有限公司、苏州普源精电科技有限公司、安捷伦科技(中国)有限公司、浙江福立分析仪器股份有限公司、上海通微分析技术有限公司、上海仪电分析仪器有限公司、杭州月旭科学仪器有限公司、山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司、依利特(苏州)分析仪器有限公司、中国科学研究院大连化学物理研究所、北京理工大学。

本标准主要起草人:李彤、张学云、赵少雷、苏福海、陈璐、徐伯元、李硕、林雷、张欣、李浪、林雪志、李静、李娟、汪超、程晋祥、赵海山、梁振、孔令琴、郭伟强。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 26792—2011。

高效液相色谱仪

1 范围

本标准规定了高效液相色谱仪的要求、试验方法、检验规则和标志、包装、运输及贮存。

本标准适用于高效液相色谱仪(以下简称仪器)。

本标准不适用基于高效液相色谱原理的专用仪器。

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(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 191—2008 包装储运图示标志

GB/T 2829—2002 周期检验计数抽样程序及表(适用于对过程稳定性的检验)

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 11606—2007 分析仪器环境试验方法

GB/T 12519—2010 分析仪器通用技术条件

GB/T 13384—2008 机电产品包装通用技术条件

GB/T 30433 液相色谱仪测试用标准色谱柱

GB/T 34065—2017 分析仪器的安全要求

3 要求

3.1 正常工作条件

仪器正常工作条件如下:

- a) 环境温度:5℃~35℃;
- b) 相对湿度:20%~80%;
- c) 大气压力:75 kPa~106 kPa;
- d) 供电电源:交流电压 220 V±22 V,频率 50 Hz±0.5 Hz;
- e) 接地电阻≤4 Ω;
- f) 室内应避免易燃、易爆和强腐蚀性气体及强烈的震动、电磁干扰和空气对流等;
- g) 室内应有良好通风。

3.2 外观

3.2.1 仪器外表应平整光滑、字迹清晰,表面涂覆色泽均匀,不应有明显划痕、露底、裂纹、起泡、毛刺等现象。

3.2.2 各调节旋钮、按键、开关等工作应正常、无松动;指示、显示应清晰完整。

3.3 输液泵

3.3.1 密封性

输液泵流路截止,压力达到上限值的90%,输液泵停止运行,保持10 min,压力下降应不大于3 MPa。

3.3.2 流量设定值误差及流量稳定性

流量设定值误差及流量稳定性见表 1。

表 1 流量设定值误差及流量稳定性

流量设定值 F mL/min	流量设定值误差 %	流量稳定性 %
0.5	± 2	≤ 1.5
1.0, 2.0	± 1	≤ 1.0
5.0, 10.0	± 3	≤ 1.5

3.3.3 梯度误差

梯度误差应不超过 $\pm 2\%$ 。

3.4 色谱柱恒温箱

3.4.1 温度设定值误差

温度设定值误差应不超过 $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

3.4.2 控温稳定性

控温稳定性应不大于 $1\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ 。

3.5 检测器

检测器主要技术指标见表 2。

表 2 检测器主要技术指标

名称	技术指标				
	紫外-可见光 检测器	二极管阵列 检测器	示差折光 检测器	荧光 检测器	蒸发光散射 检测器
波长示值误差	$\pm 2\text{ nm}$	$\pm 2\text{ nm}$	—	$\pm 5\text{ nm}$	—
波长重复性	$\leq 1\text{ nm}$	$\leq 1\text{ nm}$	—	$\leq 2\text{ nm}$	—
静态基线漂移	$\leq 5 \times 10^{-4}\text{ AU/h}$	$\leq 1 \times 10^{-3}\text{ AU/h}$	—	—	—
静态短期基线噪声	$\leq 3 \times 10^{-5}\text{ AU}$	$\leq 5 \times 10^{-5}\text{ AU}$	—	—	—
动态基线漂移	$\leq 1 \times 10^{-3}\text{ AU/h}$	$\leq 1 \times 10^{-3}\text{ AU/h}$	$\leq 5 \times 10^{-7}\text{ RIU/h}$	$\leq 5 \times 10^{-3}\text{ FU/h}$	$\leq 5\text{ mV/h}$
动态短期基线噪声	$\leq 5 \times 10^{-5}\text{ AU}$	$\leq 5 \times 10^{-5}\text{ AU}$	$\leq 5 \times 10^{-5}\text{ RIU}$	$\leq 5 \times 10^{-4}\text{ FU}$	$\leq 1\text{ mV}$
最小检测浓度	$\leq 2 \times 10^{-8}\text{ g/mL}$	$\leq 4 \times 10^{-8}\text{ g/mL}$	$\leq 5 \times 10^{-6}\text{ g/mL}$	$\leq 1 \times 10^{-8}\text{ g/mL}$	$\leq 5 \times 10^{-6}\text{ g/mL}$
线性范围	$\geq 10^4$	$\geq 10^4$	$\geq 10^4$	$\geq 10^4$	—

3.6 整机性能

3.6.1 定性测量重复性

定性测量重复性应不大于 0.5% 。

3.6.2 定量测量重复性

定量测量重复性应不大于 3.0% (配置为蒸发光散射检测器的仪器应不大于 4.0%)。

3.7 安全

3.7.1 接触电流

3.7.1.1 在正常工作条件下,仪器的接触电流应不大于 0.5 mA (有效值)或 0.7 mA (峰-峰值)。

3.7.1.2 在单一故障条件下,仪器的接触电流应不大于 3.5 mA (有效值)或 5 mA (峰-峰值)。

3.7.2 保护接地

在正常工作条件下,保护接地阻抗应不大于 0.1 Ω 。

3.7.3 介电强度

由交流电网供电的仪器,电源输入端与可触及导电零部件之间施加电压 1 500 V 交流有效值,历时 1 min,不应出现击穿或重复飞弧现象。

3.8 仪器成套性

按照制造厂具体配制而定。

3.9 环境温度变化影响

按照 GB/T 11606—2007 中表 1 环境分组 II 进行高温试验、低温试验,动态基线噪声和动态基线漂移应符合表 2 要求。

3.10 电源电压变化影响

按照 GB/T 11606—2007 中第 3 章进行电源电压试验,动态基线噪声和动态基线漂移应符合表 2 要求。

3.11 运输、运输贮存

仪器在运输包装状态下,包括低温贮存、高温贮存及跌落试验,按 GB/T 11606—2007 表 1 中运输、运输贮存的要求进行试验,其中高温 55 $^{\circ}\text{C}$ 、低温 -40 $^{\circ}\text{C}$ (-20 $^{\circ}\text{C}$)、自由跌落高度 250 mm。试验后,包装箱不应有较大变形和损伤,受试仪器不应有变形松脱、涂覆层剥落等机械损伤;将仪器置于正常工作条件下进行试验,应符合 3.2~3.7 的要求。

注:低温 -20 $^{\circ}\text{C}$ 一般不推荐使用,仅带液晶显示器类的仪器(当其贮存、运输温度为 -20 $^{\circ}\text{C}$ 时)选用 -20 $^{\circ}\text{C}$ 。

4 试验方法

4.1 试验条件

仪器的试验条件为:

- 本试验均应在 3.1 规定的条件下进行;
- 试验过程中室温变化不超过 3 $^{\circ}\text{C}$ (示差折光检测器室温变化不超过 2 $^{\circ}\text{C}$);
- 仪器试验前应开机预热 1.5 h;
- 试验用样品采用有证标准物质进行逐级稀释。所用流动相为 HPLC 级,经过脱气处理。试剂

为分析纯。水为符合 GB/T 6682—2008 的一级水。

4.2 外观

目视和手动检查。

4.3 输液泵

4.3.1 密封性

4.3.1.1 设备及试剂

包括：

- a) 高压截止阀；
- b) 精密压力表：0.4 级；
- c) 秒表：最小分度值不大于 0.1 s；
- d) HPLC 用三通。

4.3.1.2 试验程序

将输液泵通过三通与高压截止阀及精密压力表连接，输液泵最高压力设定在压力上限值 90% 处，以纯水为流动相，排出系统气体。流量设为 0.1 mL/min，启动输液泵，将高压截止阀处于截流状态，压力逐渐上升，达到输液泵压力上限值 90% 时，输液泵停止运行，记录此时压力表示值，保持 10 min 后，记录压力表示值。按式(1)计算压力下降值。

$$\Delta p = p_1 - p_2 \quad \text{.....(1)}$$

式中：

Δp —— 压力下降值，单位为兆帕(MPa)；

p_1 —— 达到上限值 90% 时的压力表示值，单位为兆帕(MPa)；

p_2 —— 停泵 10 min 后压力表示值，单位为兆帕(MPa)。

4.3.2 流量设定值误差及流量稳定性

4.3.2.1 设备及试剂

包括：

- a) 秒表：最小分度值不大于 0.1 s；
- b) 带探针数字温度计；
- c) 分析天平：根据测试流量大小选择合适载荷、测试质量尽量在天平载荷的 60% 左右、准确度不低于二级(⑩)、实际分度值不大于 0.1 mg；
- d) 背压装置：在设定流量下可提供 8 MPa±2 MPa 的背压；
- e) 合适规格的称量瓶。

4.3.2.2 试验程序

用仪器专用管路连接输液泵的出口、入口，出口适当加一背压(8 MPa±2 MPa)，以纯水为流动相，将数字温度计探针插入流动相内，测量此时流动相的试验温度。设定合适流量，待输液泵运行稳定后，按表 3 分别设定流量，在流动相排出口用事先清洗并称重过的称量瓶收集流动相，同时用秒表计时，待达到表 3 规定的收集时间后停止收集流动相，并按下秒表停止计时。每个流量下各测试三次。按式(2)计算流量 F_w ，分别按式(3)、式(4)计算流量设定值误差及稳定性。

表 3 输液泵流量设定值及收集时间

流量设定值 F mL/min	收集流动相时间 min
0.5	10
1.0、2.0	5
5.0、10.0	5

$$F_m = (m_2 - m_1) / (\rho t) \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$S_s = \frac{\bar{F}_m - F_s}{F_s} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$S_R = \frac{F_{\max} - F_{\min}}{\bar{F}_m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

F_m —— 流量实测值,单位为毫升每分(mL/min);

m_2 —— 称量瓶+纯水质量,单位为克(g);

m_1 —— 称量瓶质量,单位为克(g);

ρ —— 试验温度下纯水的密度,单位为克每毫升(g/mL);

t —— 收集流动相的时间,单位为分(min);

S_s —— 流量设定值误差,%;

$\bar{F}_m$ —— 同一设定流量三次测量的平均值,单位为毫升每分(mL/min);

F_s —— 流量设定值,单位为毫升每分(mL/min);

S_R —— 流量稳定性,%;

$F_{\max}$ —— 同一设定流量三次测量的最大值,单位为毫升每分(mL/min);

$F_{\min}$ —— 同一设定流量三次测量的最小值,单位为毫升每分(mL/min)。

注1:不同温度下水密度参考值参见附录A。

注2:流量的设定可根据输液泵流量范围而定,流量测量顺序可以任意选择。

4.3.3 梯度误差

4.3.3.1 设备及试剂

包括:

- 紫外-可见光检测器;
- 色谱数据工作站;
- 背压装置:设定流量下可提供 $8 \text{ MPa} \pm 2 \text{ MPa}$ 背压;
- HPLC 用两通;
- 流动相:
 - A 通道溶液:纯水;
 - B 通道溶液:体积分数为 0.1% 丙酮-水溶液。

4.3.3.2 试验程序

将紫外-可见光检测器波长设定在 254 nm。泵出口适当加一背压($8 \text{ MPa} \pm 2 \text{ MPa}$)并通过两通连

接到检测器。色谱数据工作站与检测器信号输出端连接,按表 4 设置梯度参数,梯度设置示意图见图 1。输液泵设定合适流量,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,用式(5)计算各种溶液配比时的梯度误差,重复两次,取其中绝对值大者为输液泵梯度误差,梯度误差计算示意图见图 2。

表 4 梯度参数设置

序号	梯度参数/%	
	A 通道	B 通道
1	100	0
2	80	20
3	60	40
4	40	60
5	20	80
6	0	100
7	100	0

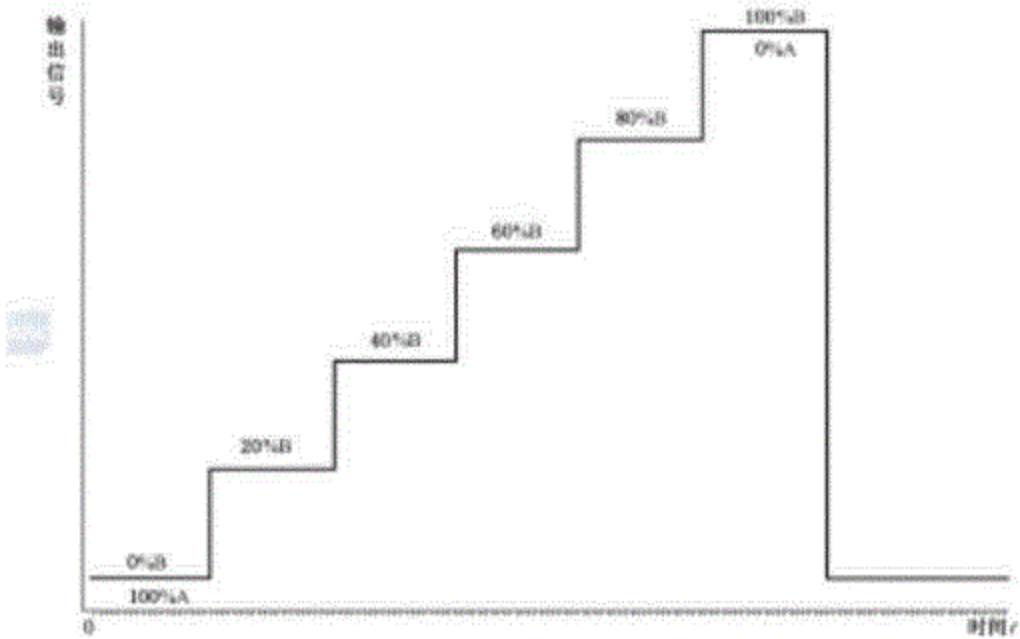


图 1 梯度设置示意图

$$T_i = L_i - \frac{V_i - V_A}{V_B - V_A} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

- T_i ——第 i 段梯度误差%, $i=1,2,3,4$;
- L_i ——第 i 段设定梯度值%, $i=1,2,3,4$;
- V_i ——第 i 段梯度输出信号值, $i=1,2,3,4$;
- V_A ——A 通道流动相 100% 时输出信号值;

V_B ——B 通道流动相 100% 时输出信号值。

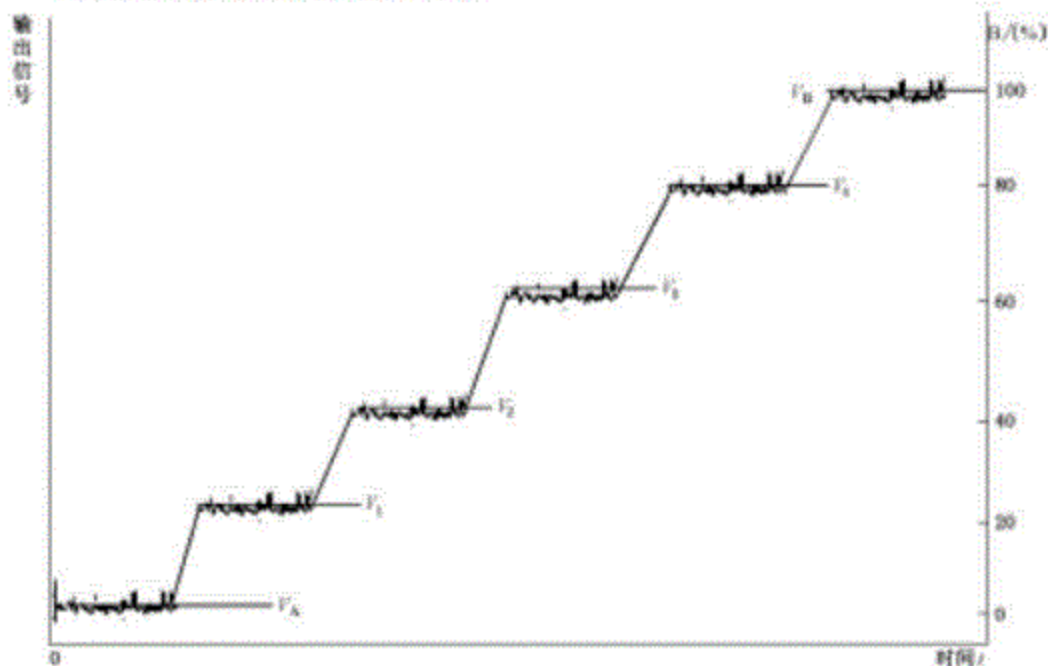


图 2 梯度误差计算示意图

4.4 色谱柱恒温箱

4.4.1 试验设备

带探针数字温度计；最大允许误差不超过 $\pm 0.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

4.4.2 温度设定值误差及稳定性

将数字温度计探针固定在色谱柱恒温箱内放置色谱柱处，选择 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 两点进行测量。按温度从低到高顺序升温，当温度显示值稳定后，每隔 10 min 记录一次温度计显示温度，共七次，求出平均值。平均值与设定值之差为该温度下的设定值误差，选取测试结果中绝对值大者，作为色谱柱恒温箱的温度设定值误差。七次读数中最大值与最小值之差为该温度下的控温稳定性误差，选取测试结果中大者，作为色谱柱恒温箱的控温稳定性误差。

4.4.3 温度设定值误差及控温稳定性的计算

温度设定值误差按式(6)计算；控温稳定性按式(7)计算：

$$\Delta T_s = \bar{T} - T_0 \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$T_c = T_{\max} - T_{\min} \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中：

ΔT_s ——温度设定值误差，单位为摄氏度($^{\circ}\text{C}$)；

$\bar{T}$ ——七次测量的平均值，单位为摄氏度($^{\circ}\text{C}$)；

T_0 ——温度设定值，单位为摄氏度($^{\circ}\text{C}$)；

T_c ——控温稳定性，单位为摄氏度($^{\circ}\text{C}$)；

$T_{\max}$ ——七次测量最大值，单位为摄氏度($^{\circ}\text{C}$)；

$T_{\min}$ ——七次测量最小值，单位为摄氏度($^{\circ}\text{C}$)。

4.5 检测器

4.5.1 紫外-可见光检测器和二极管阵列检测器

4.5.1.1 波长示值误差

4.5.1.1.1 设备及试剂

包括:

- a) 色谱数据工作站;
- b) 输液泵;
- c) 1 mL 注射器;
- d) HPLC 用两通;
- e) 紫外波长测试溶液:特征波长为 235 nm、257 nm、313 nm、350 nm,配制方法参见附录 B;
- f) 紫外波长测试溶液(空白):0.05 mol/L 硫酸溶液,配制方法参见附录 B。

注:紫外波长测试溶液及紫外波长测试溶液(空白)也可直接购买国家标准物质“紫外分光光度计溶液标准物质”。

4.5.1.1.2 试验程序

将检测器和色谱数据工作站连接好,开机预热稳定后,选取合适带宽。根据检测器的配置选用下列试验程序。有光谱扫描功能检测器用 a),无波长扫描功能检测器用 b),改变波长自动回零功能的检测器用 c):

- a) 有光谱扫描功能检测器:用 1 mL 注射器向检测池内注入紫外波长测试溶液(空白)(充满检测池),待检测器示数稳定后,运行波长扫描程序(扣空白)。之后 1 mL 注射器向检测池内注入紫外波长测试溶液,待检测器示数稳定后,运行波长扫描程序,读取谱峰最高或最低时的波长值,计算与特征波长之差即为该波长下波长示值误差。重复扫描三次,取其中绝对值最大者为检测器波长示值误差。波长扫描示意图见图 3。
- b) 无波长扫描功能检测器:将波长设定在 (235 ± 5) nm,从 230 nm 开始,每个波长下用 1 mL 注射器向检测池内注入紫外波长测试溶液(空白)(充满检测池),待检测器示数稳定后,将检测器示数回零,之后再用 1 mL 注射器向检测池内注入紫外波长测试溶液(充满检测池)至示数稳定,记录检测器响应值。最高(或最低)值对应的波长与测试溶液特征波长示值之差,即为检测器在该波长处的波长示值误差。按此方法依次检验 (257 ± 5) nm、 (313 ± 5) nm、 (350 ± 5) nm 处的波长示值误差。重复测试三次,取绝对值最大者作为检测器波长示值误差。
- c) 改变波长自动回零功能的检测器:则可采用步进进样方法,用两通将液路连通,以紫外波长测试溶液空白液做流动相,流量为 1.0 mL/min,例如检定 235 nm 时,从 230 nm 开始到 240 nm,每 1 min 改变 1 nm,用注射器注入 20 μ L 紫外波长测试溶液(注意使响应信号在检测器线性范围内),这样将得到一组不同波长的色谱峰,最高(或最低)色谱峰对应的波长与测试溶液特征波长之差,即为检测器在该波长处的波长示值误差。重复测试三次。取绝对值最大者作为检测器波长示值误差。

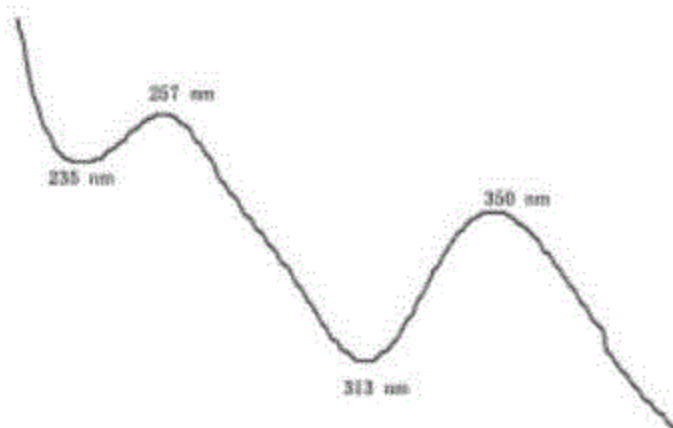


图3 波长扫描示意图

4.5.1.2 波长重复性

4.5.1.2.1 设备及试剂

同 4.5.1.1.1。

4.5.1.2.2 试验程序

4.5.1.1.2 重复测试三次结果中,选取最大值与最小值之差为波长重复性。

4.5.1.3 静态基线漂移及静态短期基线噪声

4.5.1.3.1 设备

色谱数据工作站一台。

4.5.1.3.2 试验程序

检测器波长为 254 nm,检测池为空池(充满空气或氮气),响应时间(T_{90})设定为 1.0 s。开机预热后,记录基线 1 h,取 1 h 内平行包络线的中心线的起点与终点的差值为检测器基线漂移(如图 4 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 5 所示),按式(8)计算短期基线噪声。五个平行包络线信号宽度的平均值,作为检测器短期基线噪声。

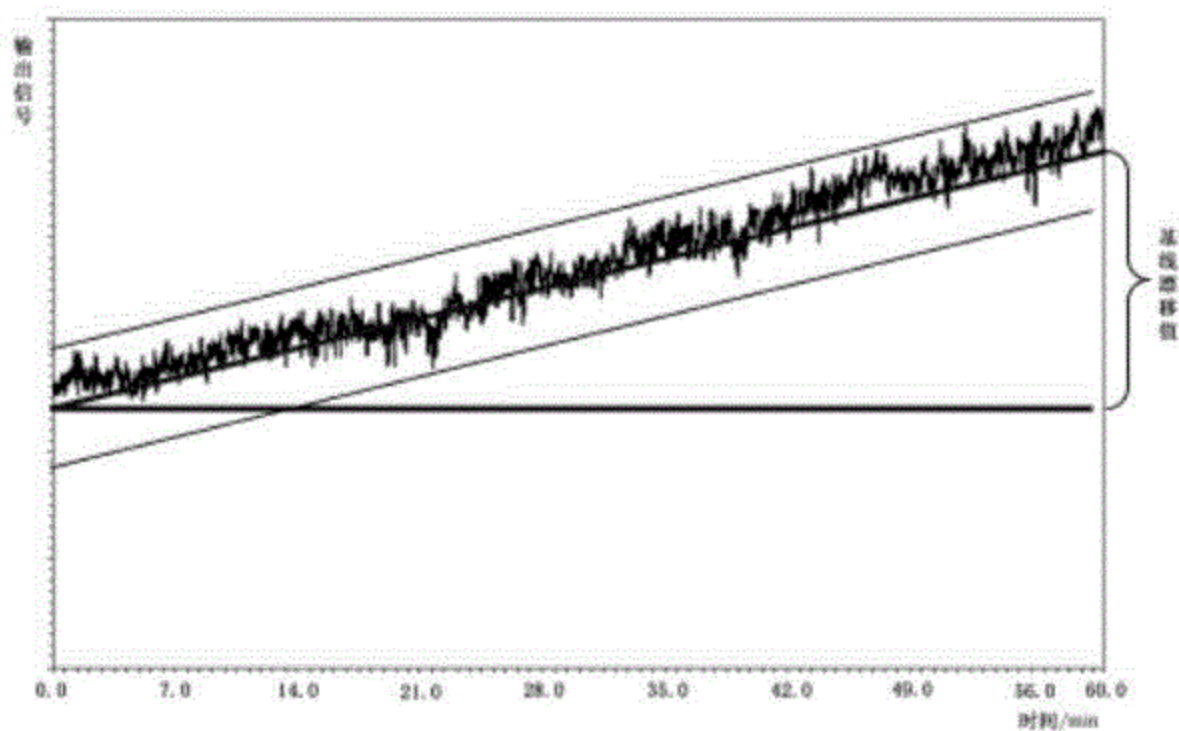


图 4 基线漂移计算示意图

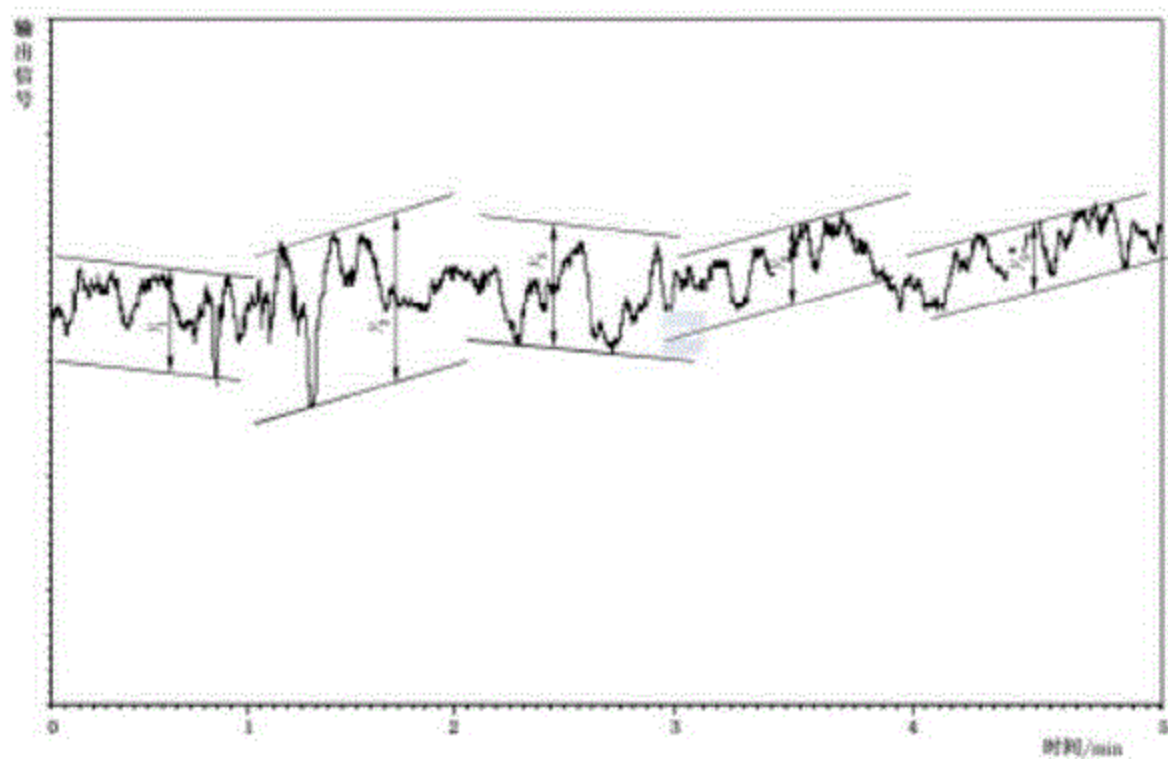


图 5 短期基线噪声计算示意图

$$N_d = \sum_{i=1}^5 y_i / n \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中:

N_d ——短期基线噪声,单位为 AU;

y_i ——第 i 个平行包络线信号宽度,单位为 AU;

n ——平行包络线个数(此处 $n=5$)。

注:式中计算基线噪声检测池光程长为 10 mm。如检测池光程长非 10 mm,折算为 10 mm 光程长噪声。

4.5.1.4 动态基线漂移及动态短期基线噪声

4.5.1.4.1 设备及试剂

包括:

- 色谱数据工作站;
- 输液泵;
- 背压装置:设定流量下可提供 $8\text{ MPa} \pm 2\text{ MPa}$ 背压;
- HPLC 用两通;
- 流动相:HPLC 级纯甲醇。

4.5.1.4.2 试验程序

将输液泵与检测器及色谱数据工作站连接,输液泵出口适当加一背压($8\text{ MPa} \pm 2\text{ MPa}$)并通过两通连接到检测器。以纯甲醇为流动相,流量设定为 1.0 mL/min 。其他同 4.5.1.3.2。

4.5.1.5 最小检测浓度

4.5.1.5.1 设备及试剂

包括:

- 输液泵;
- 色谱数据工作站;
- 带定量环($10\text{ }\mu\text{L}$ 或 $20\text{ }\mu\text{L}$)的进样阀;
- 合适规格注射器;
- 符合 GB/T 30433 的 C18 色谱柱:理论塔板数每米不小于 50 000;
- 试样: $1.0 \times 10^{-7}\text{ g/mL}$ 萘-甲醇溶液;
- 流动相:HPLC 级纯甲醇。

4.5.1.5.2 试验程序

连接仪器系统(包括输液泵、检测器、色谱数据工作站、色谱柱、进样阀等),检测器波长设定为 254 nm ,检测器响应时间(T_{90})设定为 1.0 s ,输液泵流量设定为 1.0 mL/min ,运行系统,待检测器示值稳定后从进样阀入口注入萘-甲醇溶液(约为定量环体积的 4 倍~5 倍),采集色谱图,记录色谱图中萘的峰高和短期基线噪声。按式(9)计算最小检测浓度:

$$C_{\min} = 2 \times \frac{H_N}{H \times 20} \times c \times V \quad \dots\dots\dots (9)$$

式中:

$C_{\min}$ ——最小检测浓度,单位为克每毫升(g/mL);

H_N ——短期基线噪声,单位为 AU;

H ——萘溶液的色谱峰高,单位为 AU;

20 ——进样体积的折算值,单位为微升(μL);

c ——萘-甲醇溶液浓度,单位为克每毫升(g/mL);

V ——进样体积,单位为微升(μL)。

4.5.1.6 线性范围

4.5.1.6.1 设备及试剂

包括：

- a) 色谱数据工作站；
- b) 1 mL 注射器；
- c) 试样；

——甲溶液：体积分数 2% 异丙醇水溶液；

——乙溶液：体积分数丙酮/2% 异丙醇系列水溶液（丙酮浓度依次为 0.1%、0.2%、0.3%、……、1%）。

4.5.1.6.2 试验程序

将检测器和色谱数据工作站连接好，检测器波长设定在 254 nm。开机预热后，用注射器直接向检测池内注入甲溶液，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（如图 6 所示），每个浓度重复测试三次，取算术平均值。以前五个丙酮含量（0.1%~0.5% 五个点）和对应响应信号值作标准曲线，在曲线上找出丙酮含量大于 0.5% 的各点计算值，与对应含量的响应信号值比较，响应信号值偏离计算值 5% 时，认为曲线弯曲，此点浓度作为线性上限 C_H ，参照 4.5.1.5 最小检测浓度试验方法，用两通代替色谱柱，以 2% 异丙醇水溶液为流动相，测出丙酮溶液 C_L 值，由 C_H/C_L 算出检测器线性范围。

注：丙酮最高浓度超过线性范围上限时，如果丙酮浓度 1% 时仍未达到线性拐点，则加大丙酮浓度后继续进行测试。

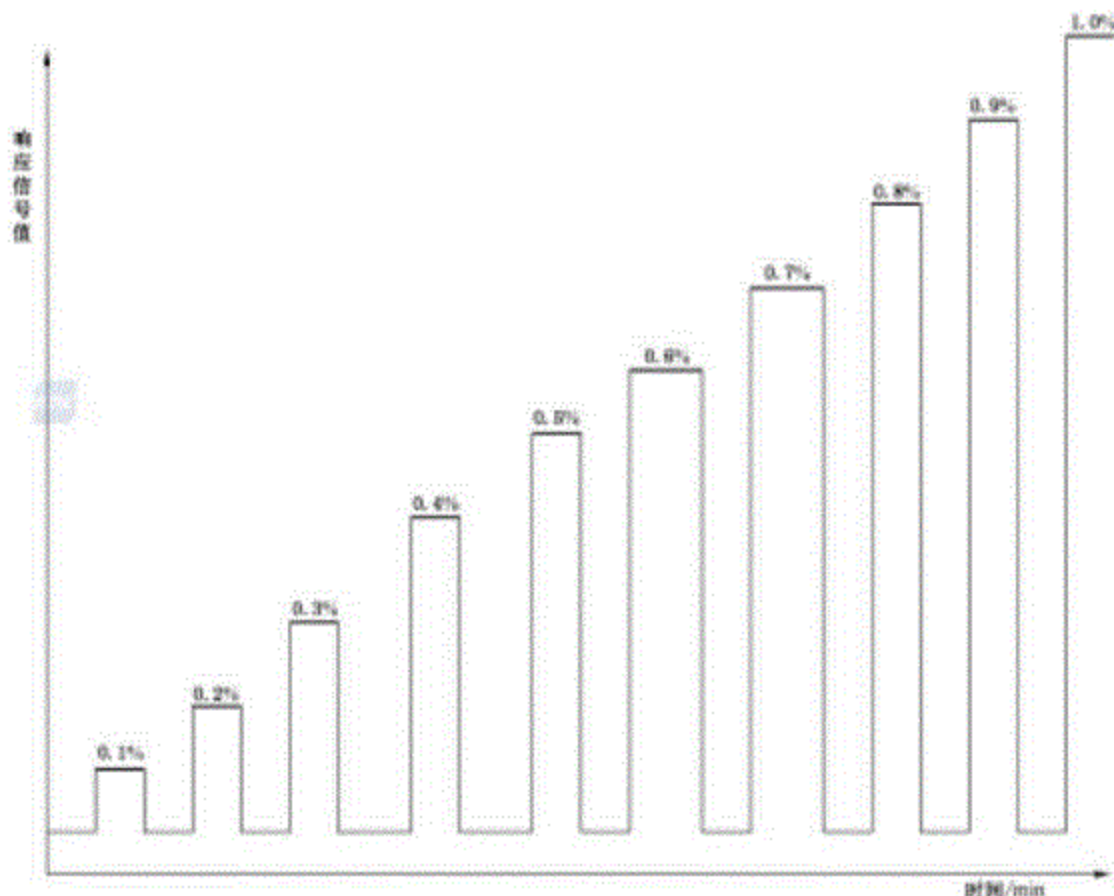


图 6 线性范围测试示意图

4.5.2 示差折光检测器

4.5.2.1 动态基线漂移及动态短期基线噪声

4.5.2.1.1 设备及试剂

包括:

- a) 色谱数据工作站;
- b) 输液泵;
- c) 符合 GB/T 30433 的 C18 色谱柱:理论塔板数每米不小于 50 000;
- d) HPLC 级纯甲醇。

4.5.2.1.2 试验程序

将输液泵、色谱柱、检测器依次连接,检测器的信号输出端与色谱数据工作站连接,流动相为纯甲醇,输液泵流量设定 1.0 mL/min,运行系统,记录基线 1 h。采用 4.5.1.3.2 的方法计算动态基线漂移。

选取基线 5 min,采用 4.5.1.3.2 的方法计算动态短期基线噪声。

4.5.2.2 最小检测浓度

4.5.2.2.1 设备及试剂

包括:

- a) 试样:5.0 $\mu\text{g/mL}$ 胆固醇-甲醇溶液;
- b) 流动相:HPLC 级纯甲醇;
- c) 符合 GB/T 30433 的 C18 色谱柱:理论塔板数每米不小于 50 000;
- d) 其他:同 4.5.2.1.1。

4.5.2.2.2 试验程序

在 4.5.2.1.2 色谱试验条件下,流动相为纯甲醇,基线运行平稳后,用注射器从进样阀入口注入 5.0 $\mu\text{g/mL}$ 胆固醇-甲醇溶液(约为定量环体积的 4 倍~5 倍),采集色谱图,记录色谱图中胆固醇的峰高和短期基线噪声。按式(9)计算最小检测浓度。

4.5.2.3 线性范围

4.5.2.3.1 设备及试剂

包括:

- a) 色谱数据工作站;
- b) 1 mL 注射器;
- c) 试样:
 - 甲溶液:HPLC 级纯甲醇;
 - 乙溶液:胆固醇-甲醇溶液(胆固醇浓度依次为 1.0×10^{-4} g/mL、 2.0×10^{-4} g/mL、……、 10.0×10^{-4} g/mL)。

4.5.2.3.2 试验程序

试验程序同 4.5.1.6.2(无波长设置)。

4.5.3 荧光检测器

4.5.3.1 波长示值误差及波长重复性

4.5.3.1.1 设备及试剂

包括:

- a) 紫外-可见分光光度计:波长示值误差优于 ± 0.3 nm;
- b) 色谱数据工作站;
- c) 1 mL 注射器;
- d) 试样: 1.0×10^{-5} g/mL 蔡-甲醇溶液。

4.5.3.1.2 试验程序

规定如下:

- a) 固定波长荧光检测器:取出检测器中的滤光片,在紫外-可见分光光度计上测出其最大透射比对应的波长,此波长与滤光片上标记的波长之差,为波长示值误差。
- b) 可调波长荧光检测器:利用蔡在 290 nm(激发波长)和 330 nm(发射波长)有最大荧光强度的特性,利用静态法进行。首先将检测器与色谱数据工作站连接好,用注射器从检测器入口注入 1.0×10^{-5} g/mL 蔡-甲醇溶液,冲洗检测池并将其充满。调激发波长为 290 nm,改变发射波长,从 325 nm~335 nm,每 5 s~10 s 改变 1 nm,色谱数据工作站记录谱图,曲线最高点对应波长与蔡特征波长(330 nm)之差,为发射波长示值误差,重复测量三次,其最大值与最小值之差为波长重复性。然后将发射波长调到测试的曲线最高点对应的波长,改变激发波长(从 285 nm~295 nm),用与发射波长相同的方法测出激发波长示值误差和波长重复性。

注:如有波长扫描程序,可直接扫描蔡-甲醇溶液,分别测试激发波长和发射波长波长示值误差和波长重复性。

4.5.3.2 动态基线漂移及动态短期基线噪声

4.5.3.2.1 设备及试剂

包括:

- a) 色谱数据工作站;
- b) 输液泵;
- c) 背压装置:设定流量下可提供 $8 \text{ MPa} \pm 2 \text{ MPa}$ 背压;
- d) HPLC 用两通;
- e) 流动相:HPLC 级纯甲醇。

4.5.3.2.2 试验程序

将输液泵与检测器及色谱数据工作站连接,输液泵出口加一背压($8 \text{ MPa} \pm 2 \text{ MPa}$)并通过两通连接到检测器。检测器激发波长为 290 nm,发射波长为 330 nm,以纯甲醇为流动相,流量设定为 1.0 mL/min,记录基线 1 h。采用 4.5.1.3.2 的方法计算动态基线漂移和动态短期基线噪声。

4.5.3.3 最小检测浓度

4.5.3.3.1 设备及试剂

包括:

- a) 试样: 1.0×10^{-7} g/mL 蔡-甲醇溶液;

b) 其他:同 4.5.3.2.1。

4.5.3.3.2 试验程序

在 4.5.3.2.2 的色谱条件下,待基线稳定后,从进样阀入口注入 1.0×10^{-7} g/mL 萘-甲醇溶液(约为定量环体积的 4 倍~5 倍),采集色谱图,记录色谱图中萘的峰高和短期基线噪声。按式(9)计算最小检测浓度。

4.5.3.4 线性范围

4.5.3.4.1 设备及试剂

包括:

- a) 色谱数据工作站;
- b) 1 mL 注射器;
- c) 试样:甲溶液:HPLC 级纯甲醇;乙溶液:萘-甲醇系列溶液(萘浓度依次为 1.0×10^{-5} g/mL、 2.0×10^{-5} g/mL、……、 1.0×10^{-4} g/mL)。

4.5.3.4.2 试验程序

将检测器和色谱数据工作站连接好,检测器激发波长为 290 nm,发射波长为 330 nm,其他试验程序同 4.5.1.6.2。

4.5.4 蒸发光散射检测器

4.5.4.1 动态基线漂移和动态基线噪声

4.5.4.1.1 设备及试剂

包括:

- a) 色谱数据工作站;
- b) 输液泵;
- c) 背压装置:设定流量下可提供 $8 \text{ MPa} \pm 2 \text{ MPa}$ 背压;
- d) HPLC 用两通;
- e) 流动相:HPLC 级纯甲醇。

4.5.4.1.2 试验程序

将仪器各部分连接好,以纯甲醇为流动相,流量为 1.0 mL/min,漂移管适当温度,选取适当的雾化气体流速或气体压力,灵敏度选择在适当挡位,接通电源,待仪器稳定后记录基线 1 h,采用 4.5.1.3.2 的方法计算动态基线漂移和动态短期基线噪声。

4.5.4.2 最小检测浓度

4.5.4.2.1 设备及试剂

包括:

- a) 试样: 5.0×10^{-6} g/mL 胆固醇-甲醇溶液标准物质;
- b) 符合 GB/T 30433 的 C18 色谱柱:理论塔板数每米不小于 50 000;
- c) 其他:同 4.5.4.1.1。

4.5.4.2.2 试验程序

在 4.5.4.1.2 的色谱条件下,待基线稳定后由进样系统注入 5.0×10^{-6} g/mL 胆固醇-甲醇溶液(约为定量环体积的 4 倍~5 倍),记录色谱图,按式(9)计算最小检测浓度。

4.6 整机性能

4.6.1 设备及试剂

包括:

- a) 色谱数据工作站;
- b) 带 10 μ L 或 20 μ L 定量环的进样阀;
- c) 合适规格注射器;
- d) 符合 GB/T 30433 的 C18 色谱柱:理论塔板数每米不小于 50 000;
- e) 试样: 1.0×10^{-4} g/mL 萘-甲醇溶液; 2.0×10^{-4} g/mL 胆固醇-甲醇溶液; 1.0×10^{-5} g/mL 萘-甲醇溶液;
- f) 流动相:HPLC 级纯甲醇。

4.6.2 定性、定量测量重复性

将仪器系统(包括输液泵、检测器、色谱数据工作站、色谱柱及进样阀等)连接好,按照仪器配置的检测器选择流动相和测试参数。以纯甲醇为流动相,泵流量为 1.0 mL/min。

紫外-可见光检测器及二极管阵列检测器,检测波长为 254 nm,基线稳定后注入 1.0×10^{-4} g/mL 萘-甲醇溶液 10 μ L 或 20 μ L,记录保留时间和峰面积,连续七次。

示差折光检测器,基线稳定后注入 2.0×10^{-4} g/mL 胆固醇-甲醇溶液 10 μ L 或 20 μ L,记录保留时间和峰面积,连续七次。

荧光检测器,激发波长和发射波长分别为 290 nm 和 330 nm,基线稳定后注入 1.0×10^{-5} g/mL 萘-甲醇溶液 10 μ L 或 20 μ L,记录保留时间和峰面积,连续七次。

蒸发光散射检测器,基线稳定后注入 2.0×10^{-4} g/mL 胆固醇-甲醇溶液 10 μ L 或 20 μ L,记录保留时间和峰面积,连续七次。

将保留时间测试数据代入式(10)计算定性重复性 RSD 值,将峰面积测试数据代入式(10)计算定量重复性 RSD 值。

$$RSD = \frac{1}{\bar{X}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (10)$$

式中:

$\bar{X}$ —— n 次测量结果的算术平均值;

i —— 测量次数序号;

X_i —— 第 i 次测得的保留时间或峰面积;

n —— 测量总次数($n=7$)。

4.7 安全

4.7.1 接触电流

接触电流按 GB/T 34065—2017 的 6.2 有关规定进行试验。

4.7.2 保护接地

保护接地按 GB/T 34065—2017 的 6.4 有关规定进行试验。

4.7.3 介电强度

介电强度按 GB/T 34065—2017 的 6.3 有关规定进行试验。

4.8 仪器成套性

目视检查。

4.9 环境温度变化影响

环境温度变化影响按 GB/T 11606—2007 中第 4 章、第 5 章进行试验。

4.10 电源电压变化影响

电源电压变化影响按 GB/T 11606—2007 中第 3 章进行试验。

4.11 运输及运输贮存

仪器在包装状态下,运输、运输贮存试验按 GB/T 11606—2007 中第 15 章、第 16 章及第 17 章方法进行。

5 检验规则

5.1 检验分类

本标准的检验分为:

- a) 出厂检验;
- b) 型式检验。

5.2 出厂检验

规定如下:

- a) 每台仪器均应经检验合格,并附有仪器合格证方能出厂;
- b) 出厂检验应按 3.2~3.7 要求进行。

5.3 型式检验

5.3.1 型式检验情况

仪器在下列情况之一时,应按 3.2~3.11 要求进行型式检验:

- a) 新仪器或老仪器转厂生产试制定型鉴定;
- b) 仪器正式生产后,如结构、材料、工艺有较大改变,可能影响仪器性能时;
- c) 仪器正常生产时,定期或积累一定产量后,应周期进行一次检验,一般为 3 年;
- d) 仪器长期停产,恢复生产时;
- e) 出厂检验结果与上次型式检验有较大差异时;
- f) 国家质量监督机构提出进行型式检验要求时。

5.3.2 型式检验的样品

型式检验的样品应在出厂检验合格的批中随机抽取,数量不少于3台。

5.3.3 型式检验方案

型式检验应按 GB/T 2829—2002 的规定进行,采取一次抽样方案。仪器的检验项目、不合格分类、不合格质量水平(RQL)、判别水平(DL)、按表5规定进行。批质量以每百单位仪器不合格数表示。

表5 型式检验方案

序号	不合格分类	检验项目及章条			不合格质量水平 (RQL)	判别水平 (DL)	抽样方案			
		项目	要求章条	试验方法章条			样品量 (n)	判定数组 (Ac,Re)		
1	A	接触电流	3.7	4.7	30	I	3	(0,1)		
2		保护接地								
3		介电强度								
4	B	输液泵	3.3	4.3	65					(1,2)
5		色谱柱恒温箱	3.4	4.4						
6		检测器	3.5	4.5						
7		整机性能	3.6	4.6						
8		环境温度变化影响	3.9	4.9						
9		电源电压变化影响	3.10	4.10						
10		运输、运输贮存	3.11	4.11						
11	C	外观	3.2	4.2	100					(2,3)
12		仪器成套性	3.8	4.8						

5.3.4 型式检验不合格

若型式检验不合格,则应分析原因找出问题并落实措施,重新进行型式检验。若再次型式检验不合格,则应停产整顿,仪器停止出厂,待问题解决,型式检验合格后方可恢复出厂检验。

5.3.5 型式检验合格

若型式检验合格,经出厂检验合格的批,作为合格品可以出厂或入库。若入库超过12个月再出厂,则应重新进行出厂检验。

6 标志、包装、运输、贮存

6.1 标志

6.1.1 仪器标志

每台仪器应在明显的部位固定铭牌,铭牌上应明确标示下列内容:

a) 制造厂名称;

- b) 仪器型号;
- c) 仪器名称;
- d) 仪器输入电压、频率、功率;
- e) 商标;
- f) 制造日期、仪器编号;
- g) 其他国家法律法规规定的标识。

6.1.2 包装标志

仪器的包装标志规定如下:

- a) 制造厂名称和地址;
- b) 仪器名称;
- c) 商标;
- d) 仪器质量,单位 kg;
- e) 外形尺寸:长×宽×高,单位为 mm×mm×mm;
- f) 包装储运图示标志:“易碎物品”“怕雨”“向上”等应符合 GB/T 191—2008 的规定;
- g) 发货、收货单位名称和地址;
- h) 其他国家法律法规规定的标识。

6.2 包装

6.2.1 仪器包装

仪器包装应符合 GB/T 13384—2008 包装规定。

6.2.2 随机文件

仪器的随机文件如下:

- a) 装箱单;
- b) 使用说明书;
- c) 出厂合格证书;
- d) 制造厂规定的其他文件。

6.3 运输

仪器在包装完整的条件下,可用一般交通工具运输。运输过程中应按印刷的运输标志的要求进行运输作业,防止雨淋、翻倒、曝晒及剧烈冲击。

6.4 贮存

仪器在运输包装状态下,应符合 GB/T 12519—2010 中 6.4 贮存环境的规定。

附录 A

(资料性附录)

0℃~40℃纯水的密度

0℃~40℃纯水的密度参考值见表 A.1。

表 A.1 0℃~40℃纯水的密度参考值

温度 ℃	密度 g/cm ³	温度 ℃	密度 g/cm ³	温度 ℃	密度 g/cm ³	温度 ℃	密度 g/cm ³
0	0.999 84	11	0.999 61	22	0.997 77	33	0.994 71
1	0.999 9	12	0.999 5	23	0.997 54	34	0.994 38
2	0.999 94	13	0.999 38	24	0.997 3	35	0.994 04
3	0.999 96	14	0.999 25	25	0.997 05	36	0.993 69
4	0.999 97	15	0.999 1	26	0.996 79	37	0.993 33
5	0.999 96	16	0.998 94	27	0.996 52	38	0.992 97
6	0.999 94	17	0.998 78	28	0.996 24	39	0.992 6
7	0.999 9	18	0.998 6	29	0.995 95	40	0.992 22
8	0.999 85	19	0.998 41	30	0.995 65		
9	0.999 78	20	0.998 21	31	0.995 34		
10	0.999 7	21	0.997 99	32	0.995 03		

附录 B

(资料性附录)

紫外波长测试用溶液的配制

B.1 试剂

包括:

- a) 重铬酸钾:分析纯;
- b) 浓硫酸:分析纯,密度约 1.84 g/cm^3 ;
- c) 纯水:符合 GB/T 6682—2008 的一级水。

B.2 设备与材料

包括:

- a) 分析天平:根据测试流量大小选择合适载荷,测试质量尽量在天平载荷的 60%左右、准确度不低于二级(Ⅱ)、实际分度值不大于 0.1 mg ;
- b) 烘箱:控温上限不低于 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$,温度波动小于 $1\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- c) 干燥器;
- d) 检定合格的容量瓶 2 个:1 000 mL;
- e) 取样器。

B.3 溶液的配制

B.3.1 紫外波长测试用溶液(空白)的配制

波长测试用空白溶液为 0.05 mol/L 的硫酸溶液。其配制方法为:先向清洗干净的容量瓶内注入适量纯水(至容量瓶刻度 $1/2 \sim 2/3$ 处),精密量取 2.7 mL 浓硫酸置于容量瓶内,再用纯水定容至 1 000 mL 。

B.3.2 紫外波长测试用溶液的配制

将分析纯重铬酸钾放在 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱内烘 2 h 到恒量。取出后,放在干燥器内冷却半小时。准确称取 0.0601 g 重铬酸钾,放入容量瓶内,加入 0.05 mol/L 的硫酸溶液定容至 1 000 mL ,配成浓度为 0.0601 g/L 的酸性重铬酸钾溶液。
