

DB42

湖 北 省 地 方 标 准

DB42/T 1957—2023

实验室常见化学测量设备期间核查管理规范

Management specification for Intermediate checks of common chemical analysis measuring equipment in laboratory

地方标准信息服务平台

2023 - 01 - 06 发布

2023 - 03 - 06 实施

湖北省市场监督管理局 发布

目 次

前言 III

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 基本要求 1

5 期间核查的实施 2

6 结果应用 4

7 质量管理与改进 4

附录 A（规范性） pH（酸度）计的期间核查 6

附录 B（规范性） 氨基酸分析仪的期间核查 9

附录 C（规范性） 电导率仪的期间核查 12

附录 D（规范性） 电感耦合等离子体发射光谱仪的期间核查 15

附录 E（规范性） 电感耦合等离子体质谱仪的期间核查 19

附录 F（规范性） 电热鼓风干燥箱的期间核查 24

附录 G（规范性） 电子天平的期间核查 27

附录 H（规范性） 分光光度计的期间核查 30

附录 I（规范性） 恒温水浴锅的期间核查 36

附录 J（规范性） 离子色谱仪的期间核查 39

附录 K（规范性） 气相色谱仪的期间核查 43

附录 L（规范性） 气相色谱-质谱联用仪的期间核查 52

附录 M（规范性） 溶解氧测定仪的期间核查 58

附录 N（规范性） 液相色谱仪的期间核查 60

附录 O（规范性） 液相色谱-质谱联用仪的期间核查 64

附录 P（规范性） 原子吸收分光光度计的期间核查 68

附录 Q（规范性） 原子荧光光谱仪的期间核查 72

附录 R（规范性） 浊度计的期间核查 75

附录 S（规范性） 总有机碳分析仪的期间核查 79

地方标准信息服务平台

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。

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。

本文件由湖北省市场监督管理局行政许可技术评审中心提出。

本文件由湖北省市场监督管理局归口。

本文件起草单位：湖北省市场监督管理局行政许可技术评审中心、武汉谱尼科技有限公司、武汉中地检测技术有限公司、湖北省理化分析测试中心有限公司、湖北省协诚交通环保有限公司、湖北景深安全技术有限公司、劲牌有限公司、湖北省标准化与质量研究院、湖北省产品质量监督检验研究院。

本文件主要起草人：宋晶、宋敏、赵梅荣、夏浩、胡立鹃、杨晓华、李先芝、罗军、周茜、陈翔、姜康、雷晨、郑璐、熊文文。

本文件实施应用中如有疑问，可咨询湖北省市场监督管理局行政许可技术评审中心，联系电话：027-65398033，邮箱：741854383@qq.com。执行过程中如有意见和建议，请寄送湖北省市场监督管理局行政许可技术评审中心（地址：湖北省武汉市武昌区东湖路1号，邮政编码：430071，邮箱：741854383@qq.com，联系电话：027-65398033）。

地方标准信息服务平台

实验室常见化学测量设备期间核查管理规范

1 范围

本文件规定了实验室常见化学测量设备期间核查管理中的术语和定义、基本要求、期间核查的实施、结果应用以及质量控制与改进。

本文件适用于湖北省生态环境、食品、化工及医药领域化学实验室开展测量设备期间核查活动，其他专业领域实验室测量设备的期间核查可参照执行。

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。

JJF 1001-2011 通用计量术语及定义

CNAS-GL042: 2019 测量仪器设备期间核查的方法指南

3 术语和定义

JJF 1001-2011、CNAS-GL042: 2019界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

测量设备 measuring equipment

为实现测量过程所必需的测量仪器、软件、测量标准、标准物质、辅助设备或其组合。

[JJF 1001-2011, 定义6.6]

3.2

期间核查 intermediate check

设备在使用过程中或在相邻两次校准之间，按照规定程序验证其功能或计量特性能否持续满足方法要求或规定要求而进行的操作。

[CNAS-GL042: 2019 定义3.3]

3.3

核查标准 check standard

用于日常验证测量仪器或测量系统性能的装置、设备或样品。

[CNAS-GL042: 2019 定义3.6]

4 基本要求

4.1 实验室应制定期间核查管理程序，以利用期间核查保持对测量设备性能的信心。

4.2 策划及实施测量设备期间核查时应考虑以下因素：

- 设备检定规程/校准规范等对测量设备计量性能和通用技术要求的相关规定；
- 检验检测标准方法中对测量设备计量性能和通用技术要求的相关规定；
- 实验室根据需求和风险制定的严于方法要求的内容；

- d) 设备使用说明书中明确的技术性能和核查要求;
- e) 设备历次检定/校准、期间核查的情况;
- f) 设备使用范围(或参数)、使用寿命、使用频率、运行时间、运行状况、稳定性和维护保养情况、日常操作环境,重点是出现异常、过载、可疑结果、异常结果、脱离控制等特殊情况;
- g) 质量管理中与被核查对象相关的质量控制结果;
- h) 实施期间核查的必要性、可操作性、所需的成本和资源;
- i) 测量结果的用途、期间核查对结果影响及风险大小。

5 期间核查的实施

5.1 核查对象

- 5.1.1 在确定实验室期间核查对象时,应重点关注以下测量设备:
- a) 使用年限较长,稳定性和可靠性下降,漂移较大的设备;
 - b) 使用频繁的设备;
 - c) 检定/校准周期较长的设备;或检定/校准结果波动较大、或临近最大允许误差的设备;
 - d) 常用便携式/可移动现场检测以及需要在恶劣条件下使用的设备;或使用、存储环境发生过剧烈变化的设备;
 - e) 新购的不了解其计量性能及变化规律的设备;
 - f) 测量重要、关键项目数据、或对测量准确度要求较高的设备;
 - g) 稳定性差(易漂移、易老化)、使用寿命临近到期的设备;
 - h) 发生测量结果异常、可疑数据、脱离控制(如外借)、发生过载等异常情况的设备;
 - i) 有特殊规定或仪器说明书、检测方法中有明确要求的设备。
- 5.1.2 本文件以附录形式重点列举了 19 种实验室常见化学测量设备期间核查方法,见表 1。其他测量设备的期间核查可参考借鉴。

表1 实验室常见化学测量设备及期间核查方法一览表

序号	测量设备名称	核查方法附录
1	pH(酸度)计	附录 A
2	氨基酸分析仪	附录 B
3	电导率仪	附录 C
4	电感耦合等离子体发射光谱仪	附录 D
5	电感耦合等离子体质谱仪	附录 E
6	电热鼓风干燥箱	附录 F
7	电子天平	附录 G
8	分光光度计	附录 H
9	恒温水浴锅	附录 I
11	气相色谱仪	附录 K
12	气相色谱-质谱联用仪	附录 L
13	溶解氧测定仪	附录 M
14	液相色谱仪	附录 N
15	液相色谱-质谱联用仪	附录 O

表1 实验室常见化学测量设备及期间核查方法一览表（续）

序号	测量设备名称	核查方法附录
16	原子吸收分光光度计	附录 P
17	原子荧光光谱仪	附录 Q
18	浊度计	附录 R
19	总有机碳分析仪	附录 S

5.2 核查管理流程

5.2.1 实验室应策划并制定年度期间核查计划，明确需要进行期间核查的化学测量设备名称、唯一性标识、核查内容、核查方法、核查频次、核查指标限值要求及判定准则、技术记录表格、实施期间核查人员等。

5.2.2 实验室应依据年度期间核查计划，提前下达测量设备期间核查任务。

5.2.3 实验室应根据测量设备的使用要求，结合相关文件资料，制定适宜的核查方法。

5.2.4 实施期间核查时，应依据核查方法对环境条件、核查使用标准、核查内容和方法、结果判定等逐一确认。

5.2.5 期间核查应由授权任命的仪器操作人员负责完成，并根据相关核查指标限值要求进行单项指标判定，最终由实验室技术管理层或指定责任人结合实验室管理要求作出核查总体结论。

5.3 核查频次

5.3.1 测量设备期间核查周期一般在两次检定/校准之间，可根据设备的使用情况调整核查频次。

5.3.2 期间核查可分为定期核查和不定期核查：

- a) 定期核查，实验室按照计划中的固定时间间隔对测量设备进行期间核查，适用于性能稳定、环境条件可控、使用频率固定、维护状态良好、检定/校准周期较长的设备；
- b) 不定期核查，实验室按照自身需求和测量设备使用状况，实施不定期核查的情形：
 - 1) 脱离控制（如外借）后返回的测量设备；
 - 2) 运行环境条件发生较大变化的测量设备；
 - 3) 发生碰撞、跌落、过载、错误操作、运行突然断电等特殊情况的测量设备；
 - 4) 对性能产生怀疑的测量设备。

5.4 核查方法

5.4.1 实施期间核查前，应编写相应的测量设备期间核查方法，期间核查方法一般包括：核查内容、核查标准、环境条件、核查指标、结果判定、核查记录与应用等。

5.4.2 期间核查方法来源一般有检定规程/校准规范、检验检测标准方法、供应商提供的设备使用说明书等。本文件附录中列举核查方法主要有使用标准物质测量法、对保留样品量值重新测量法等，详见附录 A～附录 S。

5.5 核查内容

本文件期间核查内容主要针对测量设备计量性能核查，对经常携带到现场检测的测量设备，如pH（酸度）计等增加外观核查内容。

5.6 核查标准

对测量设备的计量性能进行期间核查时，通常选择以下核查标准：

- a) 有证标准物质，由权威机构（如符合 ISO 17034 和 ISO 指南 35）生产且赋予参考值和测量不确定度证书的标准物质；
- b) 准确度等级或不确定度不低于被核查对象的设备；
- c) 具有良好稳定性的被测样品或实物量具；
- d) 具有良好稳定性、重复性、均匀性和足够分辨力（分度值）的设备。

核查标准应有相应的保护措施保持其稳定性，应在干燥、无腐蚀，避免阳光直射的环境条件下保存。

5.7 环境条件

测量设备期间核查时工作环境条件应符合检定规程/校准规范、检验检测标准方法对环境条件的要求。

5.8 核查指标

5.8.1 对于多功能或多量程的测量设备，应选择基本功能、基本范围、经常使用的功能和量程、或常用测量点进行期间核查。

5.8.2 依据检定规程/校准规范、对测量结果影响程度、风险大小等，选择期间核查计量性能指标，包括但不限于检出限、线性、重复性等。

5.9 结果判定

5.9.1 本文件附录主要引用检定规程/校准规范限值要求进行结果判定。根据设备使用目的，实验室也可引用检验检测标准方法或设备出厂技术指标限值。

5.9.2 核查结果判定分“合格”或“不合格”两种。

5.9.3 经授权任命的仪器操作人员按本文件附录进行单项结果判定，实验室技术管理层或指定责任人进行核查总体结论确认。

5.10 资料管理

5.10.1 期间核查资料包括核查计划和核查原始记录。核查计划及相关原始记录应全面、清晰、准确、完整，便于追溯。

5.10.2 期间核查资料由实验技术管理层或指定责任人审核合格后，按规定时限归档保存。

6 结果应用

6.1 单项指标核查结果均为合格时，核查总体结论为合格。

6.2 部分单项指标核查结果不合格，经实验室技术管理层或指定责任人确认后，该测量设备可在限定范围内降级或选择性使用，并在核查总体结论中加以说明。

6.3 核查总体结论不合格，应采取如下措施：

- 立即停止使用，粘贴停用标识；
- 立即启动不符合管理程序，查找原因；
- 由技术管理层或指定责任人实施跟踪，直至维护（修）、调试、验证合格后；
- 再次核查表明其测量设备能满足期间核查指标限值及要求，呈正常工作状态，且满足计量溯源可信度为止；
- 必要时，应对之前使用该设备出具的数据或检测报告进行追溯。

7 质量管理与改进

7.1 质量管理

本文件规定的期间核查程序或相关要求可以作为测量设备质量管理指导性文件。实施测量设备期间核查，对于提升实验室质量管理的体现：

- a) 持续提升测量设备使用或操作人员的能力水平；
- b) 维护实验场所环境及测量设备使用条件的控制；
- c) 利用期间核查结果实施测量设备的分类、分级管理，确保质量控制的有效性和实用性；
- d) 以设备期间核查为手段提升测量设备管理水平，有助于发现管理体系中存在的缺陷，及时开展风险预警及应对；
- e) 持续跟踪并修订年度期间核查计划，包括但不限于核查对象技术指标、核查频次、判定依据或规则等内容，以确保测量设备检定/校准状态的持续可信；
- f) 建立健全测量设备期间核查档案。

7.2 评价与改进

实验室技术管理层应关注年度测量设备期间核查实施及完成情况，适时了解或掌握常用测量设备的运行状况及计量溯源的符合性，确保在下一次检定/校准前测量设备的可靠性。同时，重视期间核查发现的问题或缺陷，并提出改进措施或建议，强化实验室风险控制管理。

地方标准信息服务平台

附 录 A
(规范性)
pH (酸度) 计的期间核查

A.1 核查内容

A.1.1 采用目视观察法,对仪器外观进行核查。

A.1.2 选择三种不同pH值标准溶液,对其进行校准定位及测量,通过核查仪器示值误差和示值重复性指标的符合性评判仪器稳定性。

A.1.3 适用于精度为0.01级及以下具有温度补偿功能的pH (酸度) 计。

A.2 核查标准

选用低、中、高 (如pH值分别为4.00、6.86、9.18) 三种或与仪器内置校准点一致的pH值标准溶液作为核查标准。

A.3 环境条件

A.3.1 环境温度: (13~33) °C。

A.3.2 相对湿度: ≤85%RH。

A.3.3 标准溶液和电极系统的温度恒定性不超过±0.2°C。

A.4 核查指标

A.4.1 外观核查

目视观察仪器整机外表面应光洁平整,各功能按键应能正常工作,仪器紧固件无松动、屏幕显示清晰完整。玻璃电极无裂纹、爆裂,电极插头清洁、干燥;参比电极应充满溶液,液接界无吸附杂质,内置电解质溶液能正常渗漏。

A.4.2 示值误差

用pH=4.00和pH=9.18标准缓冲溶液对仪器校准定位:

- a) 清洗电极头部,用滤纸吸干,把电极插入 pH=4.00 的标准缓冲溶液中,在恒温到 25°C 条件下,调节仪器读数与标准缓冲液 pH=4.00 一致。
- b) 清洗电极头部,并用滤纸吸干,把电极插入 pH=9.18 的标准缓冲溶液中,再次调节仪器读数与标准缓冲液 pH=9.18 一致。重复以上操作直到读数稳定。
- c) 完成校准定位后清洗电极头部,并用滤纸吸干,把电极插入 pH=6.86 标准缓冲溶液中,重复测量 3 次,取平均值作为仪器示值 X,此示值与标准缓冲溶液 pH=6.86 标准值之差即为仪器的示值误差 (DX)。如仪器内置校准点与上述 pH 值不同,应选用内置校准点对应缓冲溶液。

A.4.3 示值重复性

用pH=4.00和pH=9.18标准缓冲液定位校准后,测量pH=6.86标准缓冲溶液,重复“校准”和“测量”操作6次,以单次测量的标准偏差 (s) 表示重复性。如仪器内置校准点与上述pH值不同,应选用内置校准点对应缓冲溶液。

示值重复性计算:

$$s = \sqrt{\frac{\sum(\text{pH}_i - \overline{\text{pH}})^2}{5}} \dots\dots\dots (\text{A. 1})$$

式中：
s——单次测量的标准偏差；
pH_i——第i次测量的仪器示值；
pH——6次测量pH_i的平均值。

A. 5 结果判定

- 期间核查结果判定指标及限值要求为：
- a) 0.01 级别仪器示值误差（DX）不超过±0.03，0.1 级别仪器示值误差（DX）不超过±0.1，0.2 级别仪器示值误差（DX）不超过±0.2，核查结果为合格；
 - b) 0.01 级别仪器示值重复性 $s \leq 0.01$ ，0.1 级别仪器示值重复性 $s \leq 0.05$ ，0.2 级别仪器示值重复性 $s \leq 0.1$ ，核查结果为合格；
 - c) 或实验室根据自身检测使用要求制定的评定规则；
 - d) 核查总体结论可根据实际使用要求判定为合格、不合格或文字描述核查结果。

A. 6 核查记录及应用

本核查记录格式如表A.1所示。

地方标准信息服务平台

表A.1 pH（酸度）计期间核查记录表

基本信息	仪器名称			仪器型号				
	生产厂家			仪器编号				
	检定/校准证书编号			上一次检定/校准日期				
核查标准	标物名称			规格/型号				
	生产厂家			编号				
上次核查时间及结果：计划核查时间：								
环境条件	温度	℃	湿度	%RH				
仪器外观	表面光洁平整	☐ 是 ☐ 否 问题描述：						
	功能按键正常	☐ 是 ☐ 否 问题描述：						
	数值显示清晰完整	☐ 是 ☐ 否 问题描述：						
	玻璃电极正常	☐ 是 ☐ 否 问题描述：						
	样品温度（℃）					/		
	测量值							
示值误差	示值误差结果：示值误差(DX)计算：DX=X-6.86							
	示值误差核查结果： ☐ 合格 ☐ 不合格							
	示值误差(DX) 限值要求：0.01级别仪器 DX ≤0.03；0.1级别仪器 DX ≤0.1；0.2级别仪器 DX ≤0.2。							
示值重复性	测量次数	1	2	3	4	5	6	平均值
	样品温度（℃）							/
	测量值							
	示值重复性结果：示值重复性计算公式： $s = \sqrt{\frac{\sum(\text{pH}_i - \bar{\text{pH}})^2}{5}}$							
	示值重复性核查结果： ☐ 合格 ☐ 不合格 示值重复性(s) 限值要求：0.01级别仪器 $s \leq 0.01$ ；0.1级别仪器 $s \leq 0.05$ ；0.2级别仪器 $s \leq 0.1$ ；							
核查总体结论：								
异常情况说明：								
核查人：日期：审核人：日期：								

附 录 B
(规范性)
氨基酸分析仪的期间核查

B.1 核查内容

使用国家有证氨基酸标准物质进行重复测量,确定氨基酸分析仪分离度、检出限、定性测量重复性、定量测量重复性指标的符合性,评判仪器稳定性。

B.2 核查标准

采用已知浓度的国家有证氨基酸标准物质,将其制配成浓度为(5~20) nmol/L核查标准液。

B.3 环境条件

B.3.1 环境温度:(15~30)℃。

B.3.2 相对湿度:(30~80)%RH。

B.4 核查指标

B.4.1 分离度

仪器运行稳定后,从氨基酸分析仪进样系统注入浓度为5 nmol/L的氨基酸标准溶液,依据色谱图测量峰高及基线距离,按式B.1分别计算苏氨酸(Thr)-丝氨酸(Ser)、甘氨酸(Gly)-丙氨酸(Ala)、亮氨酸(Leu)-异亮氨酸(Ile)分离度(R_h)。

$$R_h = \frac{H_0 - H}{H_0} \times 100\% \dots\dots\dots (B.1)$$

式中:
 H_0 ——两相邻色谱峰的平均峰高, mV 或 mm;
 H ——两相邻色谱峰交点到基线的距离, mV 或 mm。

B.4.2 检出限

与B.4.1分离度相同的测量条件下,以5 nmol/L氨基酸标准溶液进样测量3次,记录色谱图,以获取组氨酸(His)峰高平均值和基线噪声值,按式B.2计算检出限(C_L)。

$$C_L = \frac{2N_D C_{组} V}{1000 H_{组}} \dots\dots\dots (B.2)$$

式中:
 N_D ——基线噪声值, mV或mm;
 $C_{组}$ ——组氨酸溶液浓度, nmol/mL;
 $H_{组}$ ——组氨酸色谱峰高的平均值, mV或mm;
 V ——进样体积, μ L。

B.4.3 定性/定量测量重复性

与B. 4. 1分离度相同的测量条件下,重复测量浓度为10 nmol/L的氨基酸标准溶液至少7次,由色谱图峰保留时间(或峰面积)结果,按式B. 3分别计算天冬氨酸(Asp)和精氨酸(Arg)保留时间的重复性、甘氨酸(Gly)和组氨酸(His)峰面积的重复性,以RSD表示定性/定量测量的重复性。

$$RSD_{\text{定性(定量)}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \times \frac{1}{\bar{X}} \times 100\% \dots\dots\dots (B. 3)$$

式中:
X_i——第 i 次测量的色谱峰保留时间(或峰面积);
X̄——色谱峰保留时间(或峰面积) n 次测量平均值。

B. 5 结果判定

期间核查结果判定指标及限值要求如表B. 1所示。

表B. 1 氨基酸分析仪期间核查指标及限值要求

序号	技术指标	指标控制限值
1	分离度	苏氨酸-丝氨酸 ≥85%
		甘氨酸-丙氨酸 ≥90%
		亮氨酸-异亮氨酸 ≥80%
2	检出限	≤1 nmol (S/N=2, 组氨酸)
3	定性测量重复性	RSD ≤1. 5% (天冬氨酸和精氨酸)
	定量测量重复性	RSD ≤3. 0% (甘氨酸和组氨酸)

B. 6 核查记录及应用

本核查记录格式如表B. 2所示。

表B. 2 氨基酸分析仪期间核查记录表

基本信息	仪器名称		仪器型号	
	生产厂家		仪器编号	
	检定/校准证书编号		上一次检定/校准日期	
核查标准	标物名称		规格/型号	
	生产厂家		编号	
上次核查时间及结果: 计划核查时间:				
环境条件	温度 °C	湿度 %RH		
分离度	氨基酸标准物质	T 苏氨酸-丝氨酸 (hr-Ser)	甘氨酸-丙氨酸 (Gly-Ala)	亮氨酸-异亮氨酸 (Leu-Ile)
	测量值	%	%	%
	分离度限值要求	≥85%	≥90%	≥80%

附 录 C
(规范性)
电导率仪的期间核查

C.1 核查内容

- C.1.1 采用目视观察法，对电导率仪外观进行检查。
- C.1.2 通过对氯化钾标准溶液重复测量，确定电导率仪引用误差、重复性指标的符合性，评判仪器稳定性。
- C.1.3 适用于电解质电导率仪。

C.2 核查标准

用氯化钾电导率溶液标准物质作为核查标准，在 110℃ 下烘烤 4h 后，称取 0.7440 g 优级纯氯化钾固体，溶于 1L 电导率不大于 0.2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 的蒸馏水或去离子水 (25℃ 时) 中，此氯化钾溶液在 25℃ 时的电导率为 $\kappa_s=1408.3 \mu\text{S}/\text{cm}$ ，或电导率溶液有证标准物质。

C.3 环境条件

- C.3.1 环境温度：(15~25)℃。
- C.3.2 相对湿度：(30~85)%RH。

C.4 核查指标

C.4.1 外观核查

- C.4.1.1 外表面应光洁平整，仪器各功能按键应能正常工作，各紧固件无松动，标识应清晰、完整。指针式仪器的指针无阻滞现象。
- C.4.1.2 传感器单元应无裂纹、无破损、无污染物，插头应清洁、干燥，导线连接紧固。
- C.4.1.3 铂黑电极上的铂黑无明显剥落现象。

C.4.2 引用误差

按照仪器操作规程调整好仪器参数条件，取标准溶液或配置好的氯化钾核查标准溶液，恒温到 25℃，测量并记录电导率测量值 κ_M ，重复测量 3 次，取其平均值 $\overline{\kappa_M}$ ，计算仪器引用误差：

$$\frac{\Delta\kappa}{\kappa_F} = \frac{\overline{\kappa_M} - \kappa_s}{\kappa_F} \times 100\% \dots\dots\dots (C.1)$$

式中：

- $\frac{\Delta\kappa}{\kappa_F}$ —— 引用误差；
- κ_s —— 标准溶液或配置好的氯化钾溶液在 25℃ 时的电导率；
- κ_F —— 仪器量程的上限值。

C.4.3 重复性

重复测量标准溶液或配置好的氯化钾溶液6次电导率值 κ_{Mi} ，按照式C. 2计算单次测量标准偏差与满量程的比值，标识测量结果的重复性：

$$\delta = \frac{1}{\kappa_F} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (\kappa_{Mi} - \overline{\kappa_M})^2}{5}} \times 100\% \dots\dots\dots (C. 2)$$

式中：
 δ ——测量结果的重复性；
 κ_{Mi} ——第*i*次测量的仪器示值；
 $\overline{\kappa_M}$ ——6次测量值的平均值；
 κ_F ——仪器被检量程的上限值。

C. 5 结果判定

不同级别电导率仪，期间核查结果判定指标及限值要求如表C. 1所示。

表C. 1 不同级别电导率仪期间核查指标及限值要求

电导率仪级别	期间核查指标限值要求	
	引用误差（%FS）	重复性（%FS）
0.2	±0.40	≤0.20
0.5	±0.80	≤0.40
1.0	±1.5	≤0.70
1.5	±2.0	≤1.0
2.0	±2.5	≤1.2
2.5	±3.0	≤1.5
3.0	±3.5	≤1.7
4.0	±4.5	≤2.2

C. 6 核查记录及应用

本核查记录格式如表C. 2所示。

表C.2 电导率仪期间核查记录表

基本信息	仪器名称		仪器型号					
	生产厂家		仪器编号					
	检定/校准证书编号		上一次检定/校准日期					
核查标准	标物名称		规格/型号					
	生产厂家		编号					
上次核查时间及结果：计划核查时间：								
环境条件	温度 ℃ 湿度 %RH							
外观	外表面光洁平整	☐ 是 ☐ 否，问题描述：						
	功能按键正常	☐ 是 ☐ 否，问题描述：						
	数值显示清晰完整	☐ 是 ☐ 否，问题描述：						
	传感器正常	☐ 是 ☐ 否，问题描述：						
	铂黑电极完整	☐ 是 ☐ 否，问题描述：						
	外观核查结果： ☐ 合格 ☐ 不合格							
引用误差	测量次数	1	2	3	平均值			
	测量值							
	引用误差结果：引用误差计算公式： $\frac{\Delta\kappa}{\kappa_F} = \frac{\overline{\kappa_M} - \kappa_S}{\kappa_F} \times 100\%$							
	引用误差核查结果： ☐ 合格 ☐ 不合格 引用误差限值要求：							
重复性	测量次数	1	2	3	4	5	6	平均值
	测量值							
	示值重复性结果：重复性计算公式： $\delta = \frac{1}{\kappa_F} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (\kappa_{Mi} - \overline{\kappa_M})^2}{5}} \times 100\%$							
	单项核查结果： ☐ 合格 ☐ 不合格 指标限值要求：							
核查总体结论：								
异常情况说明：								
核查人：日期：审核人：日期：								

附 录 D
(规范性)
电感耦合等离子体发射光谱仪的期间核查

D.1 核查内容

通过对金属元素锌（Zn）、镍（Ni）、锰（Mn）、铬（Cr）、铜（Cu）、钡（Ba）标准溶液的重复测试,核查确定电感耦合等离子体发射光谱仪测量重复性、测量线性指标的符合性,评判仪器稳定性。实验室可根据实际工作内容选择以上核查标准的某一种或几种。

D.2 核查标准

使用浓度为1000mg/L金属元素的混合标准溶液作为核查标准，按照表D.1配置工作曲线系列标准溶液。

表D.1 工作曲线系列标准溶液表

金属元素	标准溶液系列浓度(mg/L)				
	1#	2#	3#	4#	5#
锌（Zn）	0.00	1.00	2.00	5.00	10.00
镍（Ni）	0.00	1.00	2.00	5.00	10.00
锰（Mn）	0.00	0.50	1.00	2.50	5.00
铬（Cr）	0.00	1.00	2.00	5.00	10.00
铜（Cu）	0.00	0.50	1.00	2.50	5.00
钡（Ba）	0.00	0.50	1.00	2.50	5.00

D.3 环境条件

D.3.1 环境温度：（15~30）℃。

D.3.2 相对湿度：≤80%RH。

D.4 核查指标

D.4.1 检出限

在仪器处于正常工作状态下，吸喷D.2中的系列标准溶液，制作工作曲线，连续10次测量空白溶液，以10次空白值标准偏差3倍对应的浓度为检出限。

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

式中：
s——标准偏差；
x_i——单次测量值；
x̄——测量平均值；
n——测量次数，n=10。

$$DL = \frac{3s}{b} \dots\dots\dots (D.2)$$

式中:

DL——元素检出限, mg/L;

s——标准偏差;

b——工作曲线斜率。

D.4.2 重复性

调整仪器处于正常工作状态,取配置好的工作曲线系列标准溶液,连续10次测量工作系列中间标准溶液(表D.1中2#或3#),记录发射强度(I_i)测量值,按式D.3计算10次测量值的相对标准偏差(RSD)为仪器测量重复性。

$$RSD = \frac{1}{\bar{I}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (I_i - \bar{I})^2}{n-1}} \times 100\% \dots\dots\dots (D.3)$$

式中:

RSD——相对标准偏差, %;

I_i ——发射强度测量值;

$\bar{I}$ ——10次测量值的算术平均值;

n——测量次数。

D.4.3 稳定性

仪器开机稳定后,吸喷D.2中的系列标准溶液,制作工作曲线,测量工作系列中间标准溶液(表D.1中2#或3#),记录发射强度(I_i)测量值。在不少于2h内,间隔15 min以上,重复6次测量,计算6次测量值的相对标准偏差(RSD)为稳定性。计算公式同式D.3,测量次数n为6。

D.5 结果判定

期间核查结果判定指标及限值要求为:

- a) 检出限符合表D.2要求,核查结果为合格;

表D.2 不同元素检出限要求限值

序号	金属元素	限值要求
1	锌(Zn)	≤ 0.01
2	镍(Ni)	≤ 0.03
3	锰(Mn)	≤ 0.005
4	铬(Cr)	≤ 0.02
5	铜(Cu)	≤ 0.005

- b) 重复性 $\leq 3\%$,核查结果为合格;
- c) 稳定性 $\leq 4\%$,核查结果为合格;
- d) 核查总体结论可根据实际使用要求判定为合格、不合格或文字描述具体核查结果。

D.6 核查记录及应用

本核查记录格式如表D.3所示。

表D.3 电感耦合等离子体发射光谱仪期间核查记录表

基本信息	仪器名称					仪器型号							
	生产厂家					仪器编号							
	检定/校准证书编号					上一次检定/校准日期							
核查标准	标物名称					规格/型号							
	生产厂家					编号							
上次核查时间及结果：计划核查时间：													
环境条件	温度	℃	湿度	%RH									
检出限	金属元素	连续10次测量数值										标准偏差	检出限
	锌												
	镍												
	锰												
	铬												
	铜												
	标准偏差s计算公式： $s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$ ；检出限计算公式： $DL = \frac{3s}{b}$												
检出限核查结果： ☐ 合格 ☐ 不合格 指标限值要求：锌≤0.01；镍≤0.03；锰≤0.005；铬≤0.02；铜≤0.005。													
重复性	测量次数	1	2	3	4	5							
	发射强度值（I _i ）												
	测量次数	6	7	8	9	10							
	发射强度值（I _i ）												
	平均值												
	重复性（RSD）结果：重复性计算公式： $RSD = \frac{1}{\bar{I}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (I_i - \bar{I})^2}{n-1}} \times 100\%$												
	重复性核查结果： ☐ 合格 ☐ 不合格 重复性（RSD）限值检出限：RSD≤3%												
稳定性	测量次数	1	2	3	4	5	6						
	发射强度值（I _i ）												

表 D.3 电感耦合等离子体发射光谱仪期间核查记录表（续）

稳定性	平均值	
	稳定性（RSD）结果：	稳定性计算公式： $RSD = \frac{1}{\bar{I}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (I_i - \bar{I})^2}{n-1}} \times 100\%$
	稳定性核查结果： ☐ 合格 ☐ 不合格	稳定性（RSD）限值检出限： $RSD \leq 4\%$
核查总体结论：		
异常情况说明：		
核查人： 日期： 审核人： 日期：		

地方标准信息服务平台

附 录 E
(规范性)
电感耦合等离子体质谱仪的期间核查

E.1 核查内容

通过对金属元素铍(Be)、铟(In)、铋(Bi)标准溶液的重复测试,核查确定电感耦合等离子体质谱仪灵敏度、检出限、氧化物离子产率、双电荷离子产率、短期稳定性和长期稳定性指标的符合性,评判仪器稳定性。

E.2 核查标准

将元素铍(Be)、铟(In)、铋(Bi)有证标准溶液,配制成浓度为0.01 mg/L的混合核查标液。

E.3 环境条件

E.3.1 环境温度:(20~25)℃。

E.3.2 相对湿度:≤75%RH。

E.4 核查指标

E.4.1 灵敏度

以0.01 mg/L混合核查标液进样,控制积分时间0.1 s,测量质量数9、115、209元素的离子计数。分别测量20个数据,取其平均值,分别扣除背景噪声后,再除以其准确浓度值,即为各元素的灵敏度 $S[\text{Mcps}/(\text{mg}/\text{L})]$ 。

E.4.2 检出限

以电阻率大于18 MΩ·cm的高纯水进样,测量质量数9、115、209处的离子计数,积分时间0.1 s,分别测量11次,用测量结果的标准偏差 s_A 的3倍除以对应的灵敏度 S ,即为各元素的检出限。

检出限的计算:

$$C_L = \frac{3s_A}{S} \dots\dots\dots (\text{E.1})$$

式中:

- C_L ——检出限;
- s_A ——标准偏差;
- S ——灵敏度。

E.4.3 氧化物离子产率和双电荷离子产率核查

以仪器自带的调谐液进行调谐核查,记录仪器调谐通过时的氧化物离子产率和双电荷离子产率。

E.4.4 短期稳定性

以0.01 mg/L的混合核查标液进样,测量质量数9、115、209各元素的离子计数,在20 min内,每2 min取一个(单个离子计数每次扫描10次)测量值,共计10个数据,计算其相对标准偏差RSD(%),即为仪器的短期稳定性。

短期稳定性的计算：

$$\bar{R} = \frac{\sum_{i=1}^n R_i}{n} \dots\dots\dots (E. 2)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (R_i - \bar{R})^2}{n-1}} \dots\dots\dots (E. 3)$$

式中：

$\bar{R}$ ——10个测量数据的平均值；

R_i ——1个测量数据（10次扫描数据的平均值）；

s ——标准偏差；

n ——测量次数。

短期稳定性为：

$$RSD_{\text{短期}} = \frac{s}{\bar{R}} \times 100\% \dots\dots\dots (E. 4)$$

E. 4. 5 长期稳定性

以0. 01 mg/L的混合核查标液进样，测量质量数9、115、209各元素的离子计数，在不少于2 h内，重复测量10次，计算其相对标准偏差 $RSD_{\text{长期}}$ （%），即为仪器的长期稳定性。

长期稳定性的计算同E. 4. 4。

E. 5 结果判定

期间核查结果判定指标及限值要求如表E. 1。

表E. 1 电感耦合等离子体质谱仪期间核查指标及限值要求

序号	期间核查指标	限值要求	备注
1	检出限(ng/L)	铍≤30， 钪≤10， 铋≤10	/
2	灵敏度[Mcps/(mg/L)]	铍≥5， 钪≥30， 铋≥20	/
3	氧化物离子产率	≤3. 0%	/
4	双电荷离子产率	≤3. 0%	/
5	短期稳定性	≤3. 0%	三种元素
6	长期稳定性	≤5. 0%	三种元素
当以上核查指标有一项不符合要求，核查总体结论即为不合格。			

E. 6 核查记录及应用

本核查记录格式如表E. 2所示。

表E. 2 电感耦合等离子体质谱仪期间核查记录表

基本信息	仪器名称		仪器型号	
	生产厂家		仪器编号	
	检定/校准证书编号		上一次检定/校准日期	

表 E. 2 电感耦合等离子体质谱仪期间核查记录表(续)

核查标准		标物名称				规格/型号													
		生产厂家				编号													
上次核查时间及结果:										计划核查时间:									
环境条件		温度		℃		湿度		%RH											
灵敏度	金属元素	离子计数(kcps)与背景噪声(cps)测量值 (n=20)										均值(kcps)		灵敏度 S [Mcps (mg/L)]					
	铍	离子计数																	
		背景噪声																	
		离子计数																	
		背景噪声																	
	铟	离子计数																	
		背景噪声																	
		离子计数																	
		背景噪声																	
	铋	离子计数																	
		背景噪声																	
		离子计数																	
		背景噪声																	
	灵敏度		灵敏度 S= (离子计数均值-背景噪声) /对应的浓度																
			灵敏度核查结果: ☐ 合格 ☐ 不合格 灵敏度限值要求: 铍≥5, 铟≥30, 铋≥20																

表 E.2 电感耦合等离子体质谱仪期间核查记录表(续)

检 出 限	金属 元素	离子计数(cps)测量值 (n=11)											标准偏差 S_A	检出限 C_L (ng/L)
	铍													
	铟													
	铋													
	检出限 $C_L = \frac{3S_A}{S}$ S 为灵敏度													
	检出限核查结果: ☐ 合格 ☐ 不合格 检出限限值要求: 铍≤30, 铟≤10, 铋≤10													
氧化物 离子产 率	元素质量数	离子计数平均值(cps)											氧化物离子产率 (%)	
	氧化物离子产率核查结果: ☐ 合格 ☐ 不合格 指标限值要求: ≤3.0 %													
双电荷 离子产 率	元素质量数	离子计数平均值(cps)											双电荷离子产率 (%)	
	双电荷离子产率核查结果: ☐ 合格 ☐ 不合格 双电荷离子产率限值要求: ≤3.0 %													
短期稳 定性	质量数	离子计数(kcps)测量值 (n=10)											相对标准偏差 (%)	
	9u													
	115u													
	209u													
	短期稳定性核查结果: ☐ 合格 ☐ 不合格 短期稳定性限值要求: ≤3.0 %													
长期稳 定性	质量数	离子计数(kcps)测量值 (n=10)											相对标准偏差 (%)	
	9u													
	115u													

表 E. 2 电感耦合等离子体质谱仪期间核查记录表(续)

长期稳定性	209u											
	长期稳定性核查结果： ☐ 合格 ☐ 不合格 长期稳定性限值要求：≤5.0 %											
核查总体结论：												
异常情况说明：												
核查人： 日期： 审核人： 日期：												

地方标准信息服务平台

附 录 F
(规范性)
电热鼓风干燥箱的期间核查

F.1 核查内容

使用量值溯源合格温度装置或温度计，核查电热鼓风干燥箱的温度偏差、箱内温度均匀度指标的符合性，评判仪器稳定性。

F.2 核查标准

F.2.1 使用量值溯源合格且在检定/校准有效期内的温度测量装置或温度计，对干燥箱的温度偏差、箱体内温度均匀度进行核查。

F.2.2 核查用温度测量装置或温度计的测量精度应不低于待核查测量设备。

F.3 环境条件

F.3.1 环境温度：(15~35)℃。

F.3.2 相对湿度：≤85%RH。

F.4 核查指标

F.4.1 温度设定点的选择

通常选择使用工作温度为温度核查设定单点，必要时，可增加使用温度范围的上限、下限和中间点作为温度设定点。

F.4.2 测量点的位置选择

测量点的位置选择：

- a) 温度计或温度测量装置探头布设在拟选定的温度测量点；
- b) 可根据干燥箱实际工作常用位置布置温度测量点；
- c) 也可采用上、中、下三层，与设备内壁的距离为各边长 1/10 的位置处分别布置温度测量点；
- d) 遇到通风口时，上、中、下分层温度测量点可以适当加大距离。

F.4.3 测量点的数量选择

测量点的数量选择：

- a) 干燥箱设备容积小于等于 2 m³时，选择 9 个点作为温度测量点；
- b) 干燥箱设备容积大于 2 m³时，选择 15 个点作为温度测量点；
- c) 实验室可根据实际工作需要减少或增加温度测量点数量。

F.4.4 温度测量

按F.4.2和F.4.3温度测量点位置和数量，将用于干燥箱期间核查的温度计温度或测量装置，放置温度测量设定点，开启仪器运行至温度达到设定值，且持续稳定后（一般可以按照到达设定值后30 min内共记录16组数据，记录时间间隔为2 min），分别记录各温度测量点显示值，并计算温度偏差。

F.4.5 温度偏差

$\Delta t_{\max} = t_{\max} - t_s \dots\dots\dots (F.1)$

$\Delta t_{\min} = t_{\min} - t_s \dots\dots\dots (F.2)$

式中：
 $\Delta t_{\max}$ ——温度上偏差，℃；
 $\Delta t_{\min}$ ——温度下偏差，℃；
 $t_{\max}$ ——各测量点中测量的最高温度，℃；
 $t_{\min}$ ——各测量点中测量的最低温度，℃；
 t_s ——设备设定温度，℃。

F.4.6 温度均匀度

$\Delta t_u = t_{\max} - t_{\min} \dots\dots\dots (F.3)$

式中：
 Δt_u ——温度均匀度，℃；
 $t_{\max}$ ——各测量点中测量的最高温度，℃；
 $t_{\min}$ ——各测量点中测量的最低温度，℃。

F.5 结果判定

期间核查结果判定指标及限值要求如表F.1所示。

表F.1 电热鼓风干燥箱期间核查指标及限值要求

温度量程范围		≤200℃	200℃<T≤300℃
核查技术指标	温度偏差	±2.0℃	±3.0℃
	温度均匀度	≤2.0℃	≤3.0℃
核查总体结论可根据实际使用要求判定为合格、不合格或文字描述核查结果。			

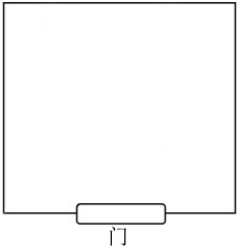
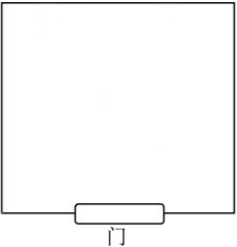
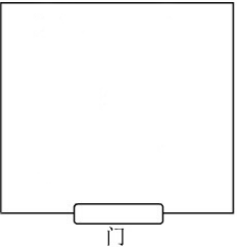
F.6 核查记录及应用

本核查记录格式如表F.2所示。

表F.2 电子鼓风干燥箱期间核查记录表

基本信息	仪器名称		仪器型号	
	生产厂家		仪器编号	
	检定/校准证书编号		上一次检定/校准日期	
核查标准	标物名称		规格/型号	
	生产厂家		编号	
上次核查时间及结果：		计划核查时间：		
环境条件	温度	℃	湿度	%RH

表 F.2 电子鼓风干燥箱期间核查记录表（续）

测量点位布设图	上层			中层			下层		
									
参数设置		设定温度 t_s , °C				温度稳定时间, min			
温度记录	测量时间间隔	1 (0min)	2 (2min)	3 (4min)	4 (6min)	5 (8min)	6 (10min)	7 (12min)	8 (14min)
	测量点编号 () 温度 (°C)								
	测量时间间隔	9 (16min)	10 (18min)	11 (20min)	12 (22min)	13 (24min)	14 (26min)	15 (28min)	16 (30min)
	测量点编号 () 温度 (°C)								
	最高温度 $t_{\max}$ (°C)				最低温度 $t_{\min}$ (°C)				
温度偏差	温度上偏差 $\Delta t_{\max}$ (°C)				温度下偏差 $\Delta t_{\min}$ (°C)				
	温度偏差计算公式: $\Delta t_{\max} = t_{\max} - t_s$; $\Delta t_{\min} = t_{\min} - t_s$;								
	温度偏差核查结果: ☐ 合格 ☐ 不合格 温度偏差限值要求: 温度量程范围 $\leq 200^\circ\text{C}$ 时 $ \Delta t \leq 2.0^\circ\text{C}$; 温度量程范围 $200^\circ\text{C} < T \leq 300^\circ\text{C}$ 时 $ \Delta t \leq 3.0^\circ\text{C}$ 。								
温度均匀度	温度均匀度 Δt_u (°C)								
	温度均匀度计算公式: $\Delta t_u = t_{\max} - t_{\min}$								
	温度均匀度核查结果: ☐ 合格 ☐ 不合格 温度均匀度限值要求: 温度量程范围 $\leq 200^\circ\text{C}$ 时 $ \Delta t_u \leq 2.0^\circ\text{C}$; 温度量程范围 $200^\circ\text{C} < T \leq 300^\circ\text{C}$ 时 $ \Delta t_u \leq 3.0^\circ\text{C}$ 。								
核查总体结论:									
异常情况说明:									
核查人:		日期:		审核人:		日期:			

附 录 G
(规范性)
电子天平的期间核查

G.1 核查内容

选择常用测量范围的工作砝码，经赋值后核查电子天平的示值误差，评判仪器稳定性。

G.2 核查标准

- G.2.1 常用测量范围的工作砝码，电子天平经校准合格后立即对工作砝码重复测量赋值。
- G.2.2 工作砝码应存放于干燥，无腐蚀的环境条件下。

G.3 环境条件

- G.3.1 环境温度：(15~25)℃。
- G.3.2 相对湿度：≤85%RH。

G.4 核查指标

G.4.1 工作砝码赋值

电子天平经校准合格后的7天内，用天平称量工作砝码，平行进行10次测量，对工作砝码进行赋值，该赋值将作为标准值对后续的核查结果判定的依据。工作砝码赋值为 X_s ，按照式G.1计算：

$$X_s = X_{10} - \theta \dots\dots\dots (G.1)$$

式中：
 X_{10} ——10次测量结果的平均值；
 θ ——天平校准证书上的误差值。

G.4.2 示值误差

保持电子天平稳定置零后，称量工作砝码，平行进行10次测量并记录称量值，计算其平均值 X_n 。示值误差结果H，按照式G.2计算：

$$H = \frac{X_s - X_n}{\Delta} \dots\dots\dots (G.2)$$

式中：
 X_n ——10次测量的平均值；
 X_s ——工作砝码的赋值；
 Δ ——在该工作砝码质量时，天平的最大允许误差。可参考校准证书或表G.1中MPE值。

G.5 结果判定

期间核查结果判定指标最大允许误差（MPE）及限值要求如表G.1。

表G.1 载荷对应的最大允许误差（MPE）限值要求

载荷（g）	$0 \leq m \leq 5 \times 10^2$	$5 \times 10^2 < m \leq 2 \times 10^3$	$2 \times 10^3 < m \leq 1 \times 10^4$
最大允许误差 MPE	0.5e	1.0e	1.5e

电子天平偏载误差、重复性误差和示值误差指标核查结果评定规则为：

- a) 当 $H \leq 1$ 时，期间核查通过，电子天平可以继续使用；
- b) 当 $0.7 < H \leq 1$ 时，采取预防措施，加大核查频次，缩短期间核查间隔，防止数据超出判据；
- c) 当 $H > 1$ 时，期间核查未通过，电子天平停止使用。

G.6 核查记录及应用

本核查记录格式如表G.2所示。

表G.2 电子天平期间核查记录表

基本信息	仪器名称		仪器型号				
	生产厂家		仪器编号				
	检定/校准证书编号		上一次检定/校准日期				
核查标准	标物名称		规格/型号				
	生产厂家		编号				
上次核查时间及结果：天平误差值 θ ：计划核查时间：							
环境条件		温度	℃	湿度	%RH		
设备载荷m（g）		☐ $0 \leq m \leq 5 \times 10^2$ 最大允许误差 MPE =0.5e					
		☐ $5 \times 10^2 < m \leq 2 \times 10^3$ 最大允许误差 MPE =1.0e					
		☐ $2 \times 10^3 < m \leq 1 \times 10^4$ 最大允许误差 MPE =1.5e					
工作砝码赋值	测量次数	1	2	3	4	5	
	仪器示值 E_i （g）						
	测量次数	6	7	8	9	10	
	仪器示值 E_i （g）						
	工作砝码赋值： $X_s =$					$X_{10} - \theta$	
示值误差	测量次数	1	2	3	4	5	6
	仪器示值 E_i （g）						

表G.2 电子天平期间核查记录表（续）

示值 误差	测量次数	6	7	8	9	10	
	仪器示值E _i （g）						
	平均值	示值误差计算公式： $H = \frac{X_s - X_n}{\Delta}$					
	示值误差核查结果	☐ 合格 ☐ 不合格 示值误差指标限值要求：H≤1					
核查总体结论：							
异常情况说明：							
核查人： 日期： 审核人： 日期：							

地方标准信息服务平台

附录 H (规范性) 分光光度计的期间核查

H.1 核查内容

通过对高氯酸标准溶液多次测量，确定分光光度计波长最大示值误差及波长重复性、噪声与漂移、透射比示值误差和重复性及仪器示值误差和重复性。

H.2 核查标准

采用浓度为0.001 mol/L的高氯酸标准溶液（含有0.006%质量分数的重铬酸钾），或紫外分光光度计用有证标准物质为核查标准。

H.3 环境条件

H.3.1 环境温度：（10～35）℃。

H.3.2 相对湿度：≤80%RH。

H.4 核查指标

H.4.1 波长示值误差及波长重复性

H.4.1.1 非自动扫描仪器

非自动扫描仪器核查：

- a) 设备通电预热 30 min，使仪器处于正常运行状态。
- b) 选择吸光度测量方式，分别于 313 nm、350 nm 处（可根据仪器的工作波段范围调整核查点）以空气作空白，调整仪器透射比为 100%，遮挡光后调整透射比为 0%，将 H.2 核查标准放入样品光路中，读取吸光度测量值。
- c) 重复上述步骤在波长检定点附近单向逐点测出标准物质的吸光度，得出相应的吸光度峰值波长（ λ_i ），连续测量 3 次。

H.4.1.2 自动扫描仪器

自动扫描仪器核查：

- a) 设备通电预热 30 min，使仪器处于正常运行状态。
- b) 选择吸光度测量方式，分别于波长标准值（ λ_s ）为 313 nm、350 nm 处（可根据仪器的工作波段范围调整核查点）以空白溶液或浓度为 0.001 mol/L 的高氯酸标准溶液作空白进行仪器的基线校正，用挡光板进行暗电流校正，将浓度为 0.001 mol/L 的高氯酸标准溶液（含有 0.006% 质量分数的重铬酸钾）放入样品光路中，连续测量 3 次，分别测出吸光度峰值波长（ λ_i ）。

H.4.1.3 结果计算

计算波长示值误差：

$$\Delta\lambda = \bar{\lambda} - \lambda_s \dots\dots\dots (H.1)$$

式中：

$\bar{\lambda}$ ——三次测量的平均值；

λ_s ——波长标准值。

计算波长重复性：

$$\delta_{\lambda} = \lambda_{\max} - \lambda_{\min} \dots\dots\dots (H. 2)$$

式中：

$\lambda_{\max}$ ——三次测量波长的最大值；

$\lambda_{\min}$ ——三次测量波长的最小值。

H. 4. 2 噪声与漂移

H. 4. 2. 1 非自动扫描仪器：

- a) 设备通电预热 30 min，使仪器处于正常运行状态。
- b) 选取 250 nm 和 500 nm 作为噪声的测量波长（可根据仪器的工作波段范围调整核查点）。
- c) 选择光度测量方式为透射比，置参比光束和样品光束皆为空气空白，调节仪器透射比为 100%，测量 250 nm 波长处 2 min 内透光率的最大值和最小值之差，即得到仪器透射比 100%噪声；然后在样品光路中插入黑挡块调节仪器透射比为 0%，记录 2 min 内透光率的最大值和最小值，即得到仪器透射比 0%噪声。
- d) 把波长切换至 500 nm，波长切换时，允许见光稳定 5 min。
- e) 按照 H. 4. 2. 1c) 的步骤记录 50 nm 处仪器透射比 100%和 0%噪声。

H. 4. 2. 2 自动扫描仪器：

- a) 设备通电预热 30 min，使仪器处于正常运行状态。
- b) 选取 250 nm 和 500 nm 作为噪声的测量波长（可根据仪器的工作波段范围调整核查点），500 nm 为漂移的测量波长。
- c) 选择光度测量方式为透射比，置参比光束和样品光束皆为空气空白，调节仪器透射比为 100%，测量 250 nm 波长处扫描 2 min，测量图谱上最大值与最小值之差，即得到仪器透射比 100%噪声；然后在样品光路中插入黑挡块调节仪器透射比为 0%，扫描 2 min，测量图谱上最大值与最小值之差，即得到仪器透射比 0%噪声。
- d) 把波长切换至 500 nm，波长切换时，允许见光稳定 5 min。
- e) 按照 H. 4. 2. 2c) 的步骤测量并记录 500 nm 处仪器透射比 100%噪声和 0%噪声。
- f) 在 500 nm 波长处扫描 30 min，计算图谱包络线中心线的最大值和最小值之差，即为仪器透射比 100%线漂移。

H. 4. 3 透射比示值误差和重复性

透射比示值误差（见式H. 3）和重复性核查（见式H. 4）：

- a) 设备通电预热 30 min，使仪器处于正常运行状态。
- b) 选择光度测量方式为透射比，分别在 235 nm，257 nm，313 nm 和 350 nm 处，以空白溶液作空白，调整仪器透射比为 100%，遮挡光后调整透射比为 0%，将浓度为 0. 001 mol/L 的高氯酸标准溶液（含有 0. 006%质量分数的重铬酸钾）放入样品光路中，测量透射比 3 次。

计算透射比示值误差：

$$\Delta T = \bar{T} - T_s \dots\dots\dots (H. 3)$$

式中：

$\bar{T}$ ——三次测量的平均值；

T_s ——透射比标准值（如表H. 1和表H. 2）。

表H.1 0.001 mol/L 的高氯酸标准溶液在 2 nm 光谱带宽相应波长下不同温度时的透射比值

温度/℃	不同波长透射值/%			
	235 nm	257 nm	313 nm	350 nm
10	18.0	13.5	51.2	22.6
15	18.0	13.6	51.3	22.7
20	18.1	13.7	51.3	22.8
25	18.2	13.7	51.3	22.9
30	18.3	13.8	51.4	22.9

表H.2 0.001 mol/L 的高氯酸标准溶液在 20 ℃时相应波长下不同光谱带宽的透射比值

带宽/nm	不同波长透射值/%			
	235nm	257nm	313nm	350nm
1	18.1	13.6	51.3	22.8
2	18.1	13.7	51.3	22.8
3	18.1	13.7	51.2	22.8
4	18.2	13.7	51.1	22.9
5	18.2	13.8	51.0	22.9
6	18.2	13.8	50.9	22.9

计算透射比重复性:

$$\delta_T = T_{\max} - T_{\min} \dots\dots\dots (H. 4)$$

式中:

$T_{\max}$ ——三次测量透射比的最大值;

$T_{\min}$ ——三次测量透射比的最小值。

H.5 结果判定

期间核查结果判定指标及限值要求如表H.3所示。

表H. 3 核查技术指标限值要求

序号	技术指标		核查指标限值要求			
			I 级	Ⅱ 级	Ⅲ级	Ⅳ级
1	仪器噪声	透射比为0%	≤0.05%	≤0.1%	≤0.2%	≤0.5%
		透射比为100%	≤0.1%	≤0.2%	≤0.5%	≤1.0%
2	仪器漂移		≤0.1%	≤0.2%	≤0.5%	≤1.0%
3	波长示值误差	(190～340) nm	±0.3 nm	±0.5 nm	±1.0 nm	±2.0 nm
		(340～900) nm	±0.5 nm	±1.0 nm	±4.0 nm	±6.0 nm
4	波长重复性	(190～340) nm	≤0.1 nm	≤0.2 nm	≤0.5 nm	≤1.0 nm
		(340～900) nm	≤0.2 nm	≤0.5 nm	≤2.0 nm	≤3.0 nm
5	透射比示值误差	(190～340) nm	±0.3%	±0.5%	±1.0%	±2.0%
		(340～900) nm	±0.3%	±0.5%	±1.0%	±2.0%
6	透射比重复性	(190～340) nm	≤0.1%	≤0.2%	≤0.5%	≤1.0%
		(340～900) nm	≤0.1%	≤0.2%	≤0.5%	≤1.0%
注：非扫描仪器不核查漂移指标。						

H. 6 核查记录及应用

本核查记录格式如表H. 4所示。

表H. 4 分光光度计期间核查记录表

基本信息	仪器名称		仪器型号	
	生产厂家		仪器编号	
	检定/校准证书编号		上一次检定/校准日期	
核查标准	标物名称		规格/型号	
	生产厂家		编号	
上次核查时间及结果： 计划核查时间：				
环境条件	温度	℃	湿度	%RH

表 H.4 分光光度计期间核查记录表（续）

波长示值误差及波长重复性	标准波长值 λ_s (nm)						
	测量次数	1	2	3	1	2	3
	测量值 λ_i (nm)						
	平均值 (nm)						
	λ_i 的吸光度						
	波长 λ_i (nm)						
	平均值 (nm)						
	示值误差 $\Delta\lambda$ (nm) :		示值误差 $\Delta\lambda$ 计算公式: $\Delta\lambda = \overline{\lambda} - \lambda_s$				
	示值误差核查结果: ☐ 合格 ☐ 不合格						
	波长重复性 δ_λ (nm):		波长重复性 δ_λ 计算公式:				
波长重复性核查结果: ☐ 合格 ☐ 不合格							
核查技术指标限值要求: (190~340) nm波长示值误差 $ \Delta\lambda \leq 0.3$ nm (I级)、 $ \Delta\lambda \leq 0.5$ nm (II级)、 $ \Delta\lambda \leq 1.0$ nm (III级)、 $ \Delta\lambda \leq 2.0$ nm (IV级); (340~900) nm波长最大允许误差 $ \Delta\lambda \leq 0.5$ nm (I级)、 $ \Delta\lambda \leq 1.0$ nm (II级)、 $ \Delta\lambda \leq 4.0$ nm (III级)、 $ \Delta\lambda \leq 6.0$ nm (IV级); (190~340) nm波长重复性 $\delta_\lambda \leq 0.1$ nm (I级)、 $\delta_\lambda \leq 0.2$ nm (II级)、 $\delta_\lambda \leq 0.5$ nm (III级)、 $\delta_\lambda \leq 1.0$ nm (IV级); (340~900) nm波长重复性 $\delta_\lambda \leq 0.2$ nm (I级)、 $\delta_\lambda \leq 0.5$ nm (II级)、 $\delta_\lambda \leq 2.0$ nm (III级)、 $\delta_\lambda \leq 3.0$ nm (IV级)。							
仪器噪声	透射比100% 2 min内透光率	250 nm		500 nm			
		最大值	最小值	最大值	最小值		
	透射比100%噪声						
	透射比0% 2 min内透光率	250 nm		500 nm			
		最大值	最小值	最大值	最小值		
	透射比0%噪声						
噪声限值要求	仪器噪声: 透射比为0%时噪声 $\leq 0.05\%$ (I级)、 $\leq 0.1\%$ (II级)、 $\leq 0.2\%$ (III级)、 $\leq 0.5\%$ (IV级); 透射比为100%时噪声 $\leq 0.1\%$ (I级)、 $\leq 0.2\%$ (II级)、 $\leq 0.5\%$ (III级)、 $\leq 1.0\%$ (IV级)。						
噪声核查结果	☐ 合格 ☐ 不合格			☐ 合格 ☐ 不合格			

表 H.4 分光光度计期间核查记录表 (续)

[illegible]

附录 I
(规范性)
恒温水浴锅的期间核查

I.1 核查内容

使用量值溯源合格温度装置或温度计，核查恒温水浴锅的温度偏差、温度均匀度指标的符合性，评判仪器稳定性。

I.2 核查标准

使用量值溯源合格，且在有效期内的温度测量装置对仪器温度进行核查。该装置测量范围应覆盖（0~100）℃，核查装置分辨力不低于0.1℃。

I.3 环境条件

I.3.1 环境温度：（15~35）℃。

I.3.2 相对湿度：（30~85）%RH。

I.4 核查指标

I.4.1 温度设定点的选择

根据测量设备所涉及检测项目的常用温度作为温度设定点。

I.4.2 测量点的数量及位置选择

共测量5个点，0点应位于工作区几何中心，其余各测温点到水浴锅内壁的距离为各自边长的1/10。温度传感部位距离隔板20mm。如图I.1所示。



图I.1 温度测试布点示意图

I.4.3 温度测量

按照I.4.1和I.4.2测试点和数量放置温度测量核查标准装置，开启设备运行至温度设定点，温度达到设定值并稳定15 min后开始测量，每隔3 min测量1次，记录各测试点和水浴锅显示的温度值，共测量10次，计算其温度偏差。

I.4.4 温度偏差

温度偏差计算见式I.1。

$$\Delta t = \bar{t} - \bar{t}_0 \dots\dots\dots (I. 1)$$

式中：
 Δt ——温度偏差，℃；
 $\bar{t}$ ——10次测量时水浴锅显示温度的平均值，℃；
 $\bar{t}_0$ ——水浴锅工作区几何中心0点10次测量值的平均值，℃。

I. 4. 5 温度均匀度

温度均匀度计算见式I. 2。

$$\Delta t_u = \bar{t}_{p_{max}} - \bar{t}_{p_{min}} \dots\dots\dots (I. 2)$$

式中：
 Δt_u ——温度均匀度，℃；
 $\bar{t}_{p_{max}}$ ——各测温点10次测量平均值中的最大值，℃；
 $\bar{t}_{p_{min}}$ ——各测温点10次测量平均值中的最小值，℃。

I. 4. 6 结果判定

- 期间核查结果判定指标及限值要求为：
- a) 温度偏差应满足设备说明书或者使用要求；
 - b) 温度均匀度不超过设备说明书或者使用要求，没有明确技术要求的应不大于 1.0℃；
 - c) 核查总体结论可根据实际使用要求判定为合格、不合格或文字描述具体核查结果。

I. 5 核查记录及应用

本核查记录格式如表I. 1所示。

表I. 1 恒温水浴锅期间核查记录表

基本信息	仪器名称		仪器型号	
	生产厂家		仪器编号	
	检定/校准 证书编号		上一次检定/校准日 期	
核查标准	名称		规格/型号	
	生产厂家		编号	
上次核查时间及结果：计划核查时间：				
环境条件	温度℃湿度%RH			
设定温度(℃)	时间	显示温度 (℃)	不同测试点温度测量值(℃)	
			A	B

表1.1 恒温水浴锅期间核查记录表（续）

	0 min						
	3 min						
	6 min						
	9 min						
	12 min						
	15 min						
	18 min						
	21 min						
	24 min						
	27 min						
平均值(℃)							
温度偏差 $\Delta t =$ 温度偏差计算公式: $\Delta t = \bar{t} - t_0$							
温度偏差核查结果: ☐ 合格 ☐ 不合格 温度偏差限值要求:							
温度均匀度 $\Delta t_u =$ 温度均匀度计算公式: $\Delta t_u = \bar{t}_{p_{max}} - \bar{t}_{p_{min}}$							
温度均匀度核查结果: ☐ 合格 ☐ 不合格 温度均匀度限值要求: ☐ ≤ 1.0 ℃							
核查总体结论:							
异常情况说明:							
核查人: 日期: 审核人: 日期:							

附 录 J
(规范性)
离子色谱仪的期间核查

J.1 核查内容

通过对氯离子 (Cl⁻)、锂离子 (Li⁺)、亚硝酸根 (NO₂⁻)、碘离子 (I⁻) 标准溶液重复测量, 核查离子色谱仪检测器 (电导检测器、紫外可见检测器、电化学检测器) 基线噪声和基线漂移、最小检出浓度、整机性能定性/定量重复性指标的符合性, 评判仪器稳定性。

J.2 核查标准

根据仪器类型, 参考表J.1选择对应有证标准物质进行核查。

表J.1 有证标准物质

名称	浓度 (μg/mL)
氯离子标准溶液浓度	0.50~1000
锂离子标准溶液浓度	0.20~1000
亚硝酸根溶液标准物质	1.00~1000
碘离子溶液标准物质	0.50~1000

J.3 环境条件

J.3.1 环境温度: (15~30) °C。

J.3.2 相对湿度: (5~85) %RH。

J.4 核查指标

J.4.1 基线噪声和基线漂移

按说明书要求, 针对不同检测器, 连接好仪器, 开机预热, 待仪器稳定后记录30min基线。

基线噪声为30min基线中噪声最大峰峰高对应的信号值。

基线漂移用30min内基线偏离起始点最大信号值表示。若电导检测器不能输出电导值, 就以相当25 μL定量环仪器的0.5 μg/mL Cl⁻ 或0.2 μg/mL Li⁺ 峰高为满刻度, 上述测得基线噪声值和基线漂移值除以按满刻度即为仪器的基线噪声和基线漂移。

J.4.2 最小检测浓度

J.4.2.1 电导检测器

选取相应的检测离子浓度 (Cl⁻ 0.5 μg/mL; Li⁺ 0.2 μg/mL) 进行测定, 记录色谱图, 由色谱峰高和基线噪声, 按式J.1计算最小检测浓度C_{min} (按25μL进样量计算)。

最小检测浓度C_{min} 计算公式:

$$C_{min} = \frac{2H_N \times V}{25H} \dots\dots\dots (J.1)$$

式中:

$C_{\min}$ ——最小检测浓度, $\mu\text{g/mL}$;
 H_N ——基线噪声峰峰值, μS ;
 c ——标准溶液浓度, $\mu\text{g/mL}$;
 H ——标准溶液色谱峰高, μS ;
 V ——进样体积, μL 。

J. 4. 2. 2 紫外可见检测器

选取 $1.0 \mu\text{g/mL NO}_2^-$ 离子溶液进行测定, 记录色谱图, 由色谱峰高和基线噪声, 按式J. 1计算最小检测浓度 $C_{\min}$ (按 $25 \mu\text{L}$ 进样量计算)。

J. 4. 2. 3 电化学检测器

选取 $0.5 \mu\text{g/mL I}^-$ 离子溶液进行测定, 记录色谱图, 由色谱峰高和基线噪声, 按式J. 1计算最小检测浓度 $C_{\min}$ (按 $25 \mu\text{L}$ 进样量计算)。

J. 4. 3 整机定性、定量重复性

按仪器说明书要求, 打开仪器, 待仪器稳定后, 按不同检测器选取不同检测离子 (如表J. 2) 进行测量, 连续进样6次, 记录色谱峰的保留时间和峰面积或峰高, 按式J. 2计算相对标准偏差值 RSD_6 。

$$RSD_{6\text{定性(定量)}} = \frac{1}{\bar{X}} \times \sqrt{\sum_{i=1}^6 \frac{(X_i - \bar{X})^2}{(6-1)}} \times 100\% \dots\dots\dots (\text{J. 2})$$

式中:
 $RSD_{6\text{定性(定量)}}$ ——定性 (定量) 测量重复性相对标准偏差;
 X ——第 i 次测定的保留时间和峰面积或峰高;
 $\bar{X}$ ——6 次测量结果的算术平均值;
 i ——测量序号。

表J. 2 不同类型检测器对应离子浓度核查标准

检测器	离子	浓度 ($\mu\text{g/mL}$)
电导检测器	Cl^- 或 Li^+	0.5 或 0.2
紫外检测器	NO_2^-	1.0
电化学检测器	I^-	0.5

J. 5 结果判定

期间核查结果判定指标及限值要求如表J. 3所示。

表J. 3 不同类型检测器性能核查指标限值要求

性能指标	电导检测器	紫外可见检测器	电化学检测器
基线噪声	≤0.005 μS 或 ≤2%FS	≤0.5 mAU	≤0.2 nA
基线漂移	≤0.10 μS/30 min 或 ≤20%FS/30 min	≤5 mAU/30 min	≤2 nA/30 min
最小检测浓度	≤0.02 μg/mL	≤0.02 μg/mL	≤0.02 μg/mL
定性重复性	≤1.5%		
定量重复性	≤3%		
当以上核查指标有一项不符合要求，核查总体结论即为不合格。			

J.6 核查记录及应用

本核查记录格式如表J.4所示。

表J.4 离子色谱期间核查记录表

基本信息	仪器名称		仪器型号							
	生产厂家		仪器编号							
	检定/校准证书编号		上一次检定/校准日期							
核查标准	标物名称		规格/型号							
	生产厂家		编号							
上次核查时间及结果：计划核查时间：										
环境条件	温度	℃	湿度	%RH						
□电导检测器	噪声（μS）		漂移（μS）		记录时间					
	定量管（μL）		（ ）离子浓度（μg/mL）		最小检测浓度（μg/mL）					
	检测因子	浓度（μg/mL）	保留时间						平均值	RSD _{定性} %
			1	2	3	4	5	6		
	定性重复性核查结果：□合格 □不合格 定性重复性限值要求：≤1.5 %									
	检测因子	浓度（μg/mL）	峰高/面积						平均值	RSD _{定量} %
			1	2	3	4	5	6		
	定量重复性核查结果：□合格 □不合格 定量重复性限值要求：≤3 %									

附 录 K
(规范性)
气相色谱仪的期间核查

K.1 核查内容

通过对正十六烷-异辛烷、甲基对硫磷-无水乙醇、偶氮苯-马拉硫磷-异辛烷、丙体六六六-异辛烷或苯-甲苯等标准溶液重复测量,核查气相色谱仪检测器(热导检测器(TCD)、火焰离子化检测器(FID)、火焰光度检测器(FPD)、电子捕获检测器(ECD)、氮磷检测器(NPD))基线噪声和基线漂移、灵敏度(仅TCD热导检测器)、检出限、整机性能定性/定量重复性指标的符合性,评判仪器稳定性。

K.2 核查标准

根据仪器类型和检测器,选用对应的有证标准物质进行核查,如表K.1。

表K.1 不同类型检测器核查所用有证标准物质一览表

序号	标准物质名称	浓度	检测器类型
1	正十六烷-异辛烷标准溶液	100 ng/μL	FID
2	甲基对硫磷-无水乙醇标准溶液	10 ng/μL	FPD
3	偶氮苯-马拉硫磷-异辛烷标准溶液	10 ng/μL	NPD
4	丙体六六六-异辛烷标准溶液	0.1 ng/μL	ECD
5	苯-甲苯标准溶液	5 mg/mL	TCD

K.3 环境条件

- K.3.1 环境温度:(5~35)℃。
- K.3.2 环境相对湿度:(20~85)%RH。

K.4 核查指标

K.4.1 基线噪声和基线漂移

基线噪声和基线漂移核查如下:

- a) 参照表 K.2 设置色谱核查条件,待基线稳定后,调节输出信号至显示图的中部,记录基线半小时。以基线中噪声最大峰-峰高对应的信号值为仪器的基线噪声;基线偏离起始点最大的响应信号值为仪器的基线漂移。
- b) 测量并计算基线噪音和基线漂移。

K.4.2 定性和定量重复性

参照表K.2设置色谱核查条件,待基线稳定后,进样标准溶液(各种检测器对应标准物质如表K.1)。进样1 μL,连续进样7次,以溶质的保留时间和峰面积测量的相对标准偏差RSD表示。按式K.1计算相对标准偏差RSD。

$$RSD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \times \frac{1}{\bar{x}} \times 100\% \cdots \cdots (K.1)$$

式中:

RSD ——定性（定量）测量重复性相对标准偏差；
 n ——测量次数， $n=7$ ；
 x_i ——第 i 次测量的保留时间或峰面积；
 $\bar{x}$ ——保留时间或峰面积 n 次测量算术平均值；
 i ——进样序号。

K.4.3 灵敏度（TCD热导检测器）

参照表K.2的参数条件，使仪器处于最佳运行状态，待基线稳定后，进样浓度为5 mg/mL的苯-甲苯溶液，连续进样7次，记录苯峰面积。按下式K.2、K.3、K.4计算灵敏度。

$$S = \frac{AF_C}{W} \dots\dots\dots (K.2)$$

式中：
 S ——TCD 检测器灵敏度， $mV \cdot mL/mg$ ；
 W ——苯进样量（mg）；
 A ——苯峰面积算术平均值， $mV \cdot min$ ；
 F_C ——校正后的载气流速， mL/min 。

$$F_C = JF_0 \frac{T_C}{T_r} \left(1 - \frac{P_W}{P_0}\right) \dots\dots\dots (K.3)$$

式中：
 F_C ——校正后的载气流速， mL/min ；
 F_0 ——室温下用皂膜流量计测得的检测器出口的载气流速， mL/min ；
 T_C ——检测器温度， K ；
 T_r ——室温， K ；
 P_W ——室温下水的饱和蒸汽压， MPa ；
 P_0 ——大气压强， MPa ；
 J ——压力梯度校正因子。

$$J = \frac{3}{2} \times \frac{(P_1/P_0)^2 - 1}{(P_1/P_0)^3 - 1} \dots\dots\dots (K.4)$$

式中：
 P_1 ——注入口压强， MPa 。

K.4.4 检出限

K.4.4.1 FID：参照表 K.2 的参数条件，使仪器处于最佳运行状态，待基线稳定后，进样浓度为 100 ng/ μL 的正十六烷一异辛烷溶液 1 μL ，连续进样 7 次，记录正十六烷峰面积。检出限按照式 K.5 计算。

$$D_{FID} = \frac{2NW}{A} \dots\dots\dots (K.5)$$

式中：
 D_{FID} ——FID检出限， g/s ；
 N ——基线噪声 A ， mV ；
 W ——正十六烷的进样量， g ；
 A ——正十六烷峰面积的算术平均值， $A \cdot S/mV \cdot s$ 。

K. 4. 4. 2 ECD: 参照表 K. 2 的参数条件, 使仪器处于最佳运行状态, 待基线稳定后, 进样浓度为 0.1 ng/ μ L 的丙体六六六-异辛烷溶液 1 μ L, 连续进样 7 次, 记录丙体六六六峰面积。检出限按照式 K. 6 计算。

$$D_{\text{ECD}} = \frac{2NW}{AF_C} \quad (\text{K. 6})$$

式中:

D_{ECD} ——ECD检出限, g/mL;

N ——基线噪声mV, Hz;

W ——丙体六六六的进样量, g;

A ——丙体六六六峰面积的算术平均值, mV·min/Hz·min;

F_C ——校正后的载气流速, mL/min。

K. 4. 4. 3 FPD: 参照表 K. 2 的参数条件, 使仪器处于最佳运行状态, 待基线稳定后, 进样浓度为 10 ng/ μ L 的甲基对硫磷-无水乙醇溶液 1 μ L, 连续进样 7 次, 记录甲基对硫磷峰面积。其中, 硫检出限按照式 K. 7 计算, 磷检出限按照式 K. 8 计算。

$$D_{\text{FPD}} = \sqrt{\frac{2N(Wn_s)^2}{h(W_{1/4})^2}} \quad (\text{K. 7})$$

$$D_{\text{FPD}} = \frac{2NWn_p}{A} \quad (\text{K. 8})$$

式中:

D_{FPD} ——FPD对硫或磷的检出限, g/s;

N ——基线噪声, mV;

W ——甲基对硫磷的进样量, g;

A ——磷峰面积的算术平均值, mV·s;

h ——硫的峰高, mV;

$W_{1/4}$ ——硫的峰高1/4处的峰宽, s。

$$n_s = \frac{\text{甲基对硫磷分子中硫原子个数} \times \text{硫的原子数}}{\text{甲基对硫磷的摩尔质量}} = \frac{32.07}{263.2} = 0.1218 \quad (\text{K. 9})$$

$$n_p = \frac{\text{甲基对硫磷分子中磷原子个数} \times \text{磷的原子数}}{\text{甲基对硫磷的摩尔质量}} = \frac{30.97}{263.2} = 0.1177 \quad (\text{K. 10})$$

K. 4. 4. 4 NPD: 参照表 K. 2 的参数条件, 使仪器处于最佳运行状态, 待基线稳定后进样浓度为 10 ng/ μ L 的偶氮苯-10 ng/ μ L 马拉硫磷-异辛烷混合溶液 1 μ L, 连续进样 7 次, 记录偶氮苯、马拉硫磷峰面积。检出限按照式 K. 11 计算。

$$\text{氮: } D_{\text{NPD}} = \frac{2NW_{\tau_N}}{A} \quad (\text{K. 11})$$

式中:

D_{FPD} ——NPD对氮的检出限, g/s;

N ——基线噪声, mV;

W ——注入样品中偶氮苯的含量, g;

A ——偶氮苯峰面积的算术平均值, mV·s。

$$n_N = \frac{\text{偶氮苯分子中氮原子个数} \times \text{氮的原子数}}{\text{偶氮苯的摩尔质量}} = \frac{2 \times 14.01}{182.2} = 0.1538 \dots\dots\dots (K. 12)$$

$$\text{磷: } D'_{NPD} \frac{2NW_{NP}}{A} \dots\dots\dots (K. 13)$$

式中:
 D_{FPD} —NPD对磷的检出限, g/s;
N—基线噪声, mV;
W—注入样品中马拉硫磷的含量, g;
A—马拉硫磷峰面积的算术平均值, mV·s。

$$n_P = \frac{\text{马拉硫磷分子中磷原子个数} \times \text{磷的原子数}}{\text{马拉硫磷的摩尔质量}} = \frac{30.97}{330.4} = 0.0937 \dots\dots\dots (K. 14)$$

表K. 2 气相色谱参数条件

色谱柱	DB-5, 30 m×0.25 mm×0.25 μm, 或相似色谱柱				
载气及流速	高纯氮气, TCD检测器可选用高纯氮气或氢气, 1.0 mL/min (恒流, 无恒流控制部件可采用恒压)				
进样量及方式	1.0 μL, 不分流进样				
检测器/对应标准物质	燃气	助燃气	柱箱温度	进样口温度	检测器温度
FID/正十六烷-异辛烷	H ₂	空气	160℃	230℃	230℃
FPD/甲基对硫磷-无水乙醇	H ₂	空气	210℃	230℃	250℃
ECD/丙体六六六-异辛烷	/	/	210℃	230℃	230℃
NPD/偶氮苯+马拉硫磷-异辛烷	H ₂	空气	180℃	230℃	230℃
TCD/苯-甲苯	/	/	70℃	120℃	100℃

K. 4. 5 结果判定

期间核查结果判定指标及限值要求如K. 3所示。

表K. 3 气相色谱核查指标控制限值要求

技术指标	不同检测器期间核查指标控制限值				
	TCD	FID	FPD	NPD	ECD
基线噪声	≤0.1 mv	≤1 pA	≤0.5 nA	≤1 pA	≤0.2 mV 或≤5 Hz
基线漂移（30min）	≤0.2 mv	≤10 pA	≤0.5 nA	≤5 pA	≤0.5 mV 或≤20 Hz
灵敏度	≥800 mV • mL/mg	/	/	/	/
检出限	/	≤0.5 ng/s	≤0.5 ng/s (硫)	≤5 pg/s (氮)	≤5 pg/mL
			≤0.1 ng/s (磷)	≤10 pg/s (磷)	
定量重复性	≤3%				
定性重复性*	≤1%				

K. 4. 6 核查记录及应用

本核查记录格式如表K. 4、K. 5、K. 6、K. 7、K. 8所示。

表K. 4 气相色谱仪（FID）期间核查记录表

基本信息	仪器名称		仪器型号	
	生产厂家		仪器编号	
	检定/校准证书编号		上一次检定/校准日期	
核查标准	标物名称		规格/型号	
	生产厂家		编号	
上次核查时间及结果：计划核查时间：				
环境条件	温度℃	湿度%RH		
气相色谱参数	色谱柱型号、规格		柱箱温度（℃）	
	进样口温度（℃）		检测器温度（℃）	
基线噪声	测量值			
	基线噪声核查结果： ☐ 合格 ☐ 不合格 基线噪声限值要求：≤1 pA			
基线漂移	测量值			
	基线漂移核查结果： ☐ 合格 ☐ 不合格 基线漂移限值要求：≤10 pA			
检出限	峰面积A _i （mV·s），（n=7）			
	基线噪声N(mV)		正十六烷进样量W（g）	
	检出限结果D _{FID} （g/s）： 检出限D _{FID} 计算公式： $D_{FID} = \frac{2NW}{A}$			
	检出限核查结果： ☐ 合格 ☐ 不合格 检出限限值要求：≤0.5 ng/s			
定量重复性	峰面积A _i （mV·s），（n=7）			
				RSD(%)
	定量重复性核查结果： ☐ 合格 ☐ 不合格 定量重复性限值要求：≤3 %			
定性重复性	保留时间min(n=7)			
				RSD(%)
	定性重复性核查结果： ☐ 合格 ☐ 不合格 定性重复性限值要求：≤1 %			
核查总体结论：				
异常情况说明：				
核查人：日期：审核人：日期：				

表K. 5 气相色谱仪（TCD）期间核查记录表

基本信息	仪器名称		仪器型号	
	生产厂家		仪器编号	
	检定/校准证书编号		上一次检定/校准日期	
核查标准	标物名称		规格/型号	
	生产厂家		编号	
上次核查时间及结果：		计划核查时间：		
环境条件	温度℃	湿度%RH		
气相色谱参数	色谱柱型号、规格		柱箱温度（℃）	
	进样口温度（℃）		检测器温度（℃）	
基线噪声	测量值			
	基线噪声核查结果： ☐ 合格 ☐ 不合格 基线噪声限值要求：≤0.1 mV			
基线漂移	测量值			
	基线漂移核查结果： ☐ 合格 ☐ 不合格 基线漂移限值要求：≤0.2 mV			
灵敏度	峰面积A _i （mV·min），（n=7）			峰面积均值A
	标准物质进样量W（mg）		校正后的载气流速F _c （mL/min）	
	灵敏度结果S（mV·mL/mg）：			灵敏度S计算公式： $S = \frac{AF_c}{W}$
	灵敏度核查结果： ☐ 合格 ☐ 不合格 灵敏度限值要求：≥800mV·mL/mg			
定量重复性	峰面积A _i （mV·min），（n=7）			RSD（%）
	定量重复性核查结果： ☐ 合格 ☐ 不合格 定量重复性限值要求：≤3%			
定性重复性	保留时间min（n=7）			RSD（%）
	定性重复性核查结果： ☐ 合格 ☐ 不合格 定性重复性限值要求：≤1%			
核查总体结论：				
异常情况说明：				
核查人： 日期： 审核人： 日期：				

表K. 6 气相色谱仪（ECD）期间核查记录表

基本信息	仪器名称		仪器型号	
	生产厂家		仪器编号	
	检定/校准证书编号		上一次检定/校准日期	
核查标准	标物名称		规格/型号	
	生产厂家		编号	
上次核查时间及结果：计划核查时间：				
环境环境	温度℃	湿度%RH		
气相色谱参数	色谱柱型号、规格		柱箱温度（℃）	
	进样口温度（℃）		检测器温度（℃）	
基线噪声	测量值			
	基线噪声核查结果： ☐ 合格 ☐ 不合格 基线噪声限值要求：≤0.2 mV 或 ≤5 Hz			
基线漂移	测量值			
	基线漂移核查结果： ☐ 合格 ☐ 不合格 基线漂移限值要求：≤0.5 mV 或 ≤20 Hz			
检出限	峰面积 A_i (mV·min), (n=7)			
				峰面积均值A
检出限	基线噪声N(mV)	丙体六六六进样量W(g)	校正后的载气流速 F_c (mL/min)	
	检出限结果D (g/mL)：检出限D计算公式：			
	检出限核查结果： ☐ 合格 ☐ 不合格 检出限限值要求：≤5 pg/mL			
定量重复性	峰面积 A_i (mV·min), (n=7)			
				RSD (%)
	定量重复性核查结果： ☐ 合格 ☐ 不合格 定量重复性限值要求：≤3%			
定性重复性	保留时间min(n=7)			
				RSD (%)
	定性重复性核查结果： ☐ 合格 ☐ 不合格 定性重复性限值要求：≤1%			
核查总体结论：				
异常情况说明：				
核查人：日期：审核人：日期：				

表K.7 气相色谱仪（FPD）期间核查记录表

基本信息	仪器名称		仪器型号	
	生产厂家		仪器编号	
	检定/校准证书编号		上一次检定/校准日期	
核查标准	标物名称		规格/型号	
	生产厂家		编号	
上次核查时间及结果：计划核查时间：				
环境条件	温度	℃	湿度	%RH
气相色谱参数	色谱柱型号、规格		柱箱温度（℃）	
	进样口温度（℃）		检测器温度（℃）	
基线噪声	测量值			
	基线噪声核查结果： ☐ 合格 ☐ 不合格 基线噪声限值要求： $\leq 0.5 \text{ nA}$			
基线漂移	测量值			
	基线漂移核查结果： ☐ 合格 ☐ 不合格 基线漂移限值要求： $\leq 0.5 \text{ nA}$			
检出限-硫	峰高 h_i （mV），（n=7）			
检出限-硫	基线噪声		甲基对硫磷进	硫的峰高1/4处的
	N(mV)		样量W（g）	峰宽 $W_{1/4}$ （s）
	检出限-硫结果 D_{FPD} （g/s）： 检出限-硫 D_{FPD} 计算公式：			
	检出限-硫核查结果： ☐ 合格 ☐ 不合格 检出限-硫限值要求： $\leq 0.5 \text{ ng/s}$			
检出限-磷	峰面积 A_i （mv·s），（n=7）			
检出限-磷	基线噪声 N(mV)		甲基对硫磷进样量 W（g）	$n_p=0.1177$
	检出限-磷结果 D_{FPD} （g/s）： 检出限-磷 D_{FPD} 计算公式：			
	检出限-磷结果评价： ☐ 合格 ☐ 不合格 检出限-磷限值要求： $\leq 0.1 \text{ ng/s}$			
定量重复性	峰面积 A_i （mV·min），（n=7）			
	定量重复性核查结果： ☐ 合格 ☐ 不合格 定量重复性限值要求： $\leq 3\%$			
定性重复性	保留时间 $\min$ （n=7）			
	定性重复性核查结果： ☐ 合格 ☐ 不合格 定性重复性限值要求： $\leq 1\%$			
核查总体结论：				
异常情况说明：				
核查人： 日期： 审核人： 日期：				

表K.8 气相色谱仪（NPD）期间核查记录表

基本信息	仪器名称		仪器型号	
	生产厂家		仪器编号	
	检定/校准证书编号		上一次检定/校准日期	
核查标准	标物名称		规格/型号	
	生产厂家		编号	
上次核查时间及结果：计划核查时间：				
环境条件	温度℃	湿度	%RH	
气相色谱参数	色谱柱型号、规格		柱箱温度（℃）	
	进样口温度（℃）		检测器温度（℃）	
基线噪声	测量值			
	基线噪声核查结果： ☐ 合格 ☐ 不合格 基线噪声限值要求：≤1 pA			
基线漂移	测量值			
	基线漂移核查结果： ☐ 合格 ☐ 不合格 基线漂移限值要求：≤5 pA			
检出限-氮	偶氮苯峰面积 A_i （mV），（n=7）			峰面积均值 A_i
	基线噪声N(mV)		注入样品中含偶氮苯的含量W（g）	$n_N=0.1538$
	检出限-氮结果 D_{NPD} （g/s）： 检出限-氮 D_{NPD} 计算公式： $D_{NPD} = \frac{2NWn_N}{A}$			
	检出限-氮核查结果： ☐ 合格 ☐ 不合格 检出限-氮限值要求：≤5 pg/s			
检出限-磷	峰面积 A_i （mV·s），（n=7）			峰面积均值 A
	基线噪声 N(mV)		注入样品中马拉硫磷 W（g）	$n_P=0.09373$
	检出限-磷结果 D_{NPD} （g/s）： 检出限-磷结果 D_{NPD} 计算公式： $D_{NPD} = \frac{2NWn_P}{A}$			
	检出限-磷结果评价： ☐ 合格 ☐ 不合格 检出限-磷限值要求：≤10 pg/S			
定量重复性	峰面积 A_i （mV·min），（n=7）			RSD(%)
	定量重复性核查结果： ☐ 合格 ☐ 不合格 定量重复性限值要求：≤3%			
	保留时间min(n=7)			RSD(%)
	定性重复性核查结果： ☐ 合格 ☐ 不合格 定性重复性限值要求：≤1%			
核查总体结论：				
异常情况说明：				
核查人：日期：审核人：日期：				

附录 L
(规范性)
气相色谱-质谱联用仪的期间核查

L.1 核查内容

通过对八氟萘-异辛烷、苯甲酮-异辛烷、六氯苯-异辛烷、硬脂酸甲酯-异辛烷、或八氟萘、六氯苯、硬脂酸甲酯等标准溶液重复测量，核查气相色谱-质谱联用仪检测器质量范围、质量分辨率、质量准确性、信噪比、峰面积/保留时间重复性指标的符合性，评判仪器稳定性。

L.2 核查标准

根据仪器类型和电离模式，选用对应的有证标准物质进行核查，如表L.1。

表L.1 核查标准一览表

序号	标准物质名称	核查标准浓度标称值
1	八氟萘-异辛烷溶液	100 pg/μL
2	苯甲酮-异辛烷溶液	10 ng/μL
3	六氯苯-异辛烷溶液	10 ng/μL
4	硬脂酸甲酯-异辛烷溶液	10 ng/μL
5	八氟萘、六氯苯、硬脂酸甲酯混合溶液	3 ng/μL

L.3 环境条件

L.3.1 环境温度：(15~27)℃。

L.3.2 相对湿度：≤75%RH。

L.4 核查指标

L.4.1 质量范围

以全氟三丁胺为调谐样品进行调谐，质量设定达到600 u以上，观察并记录质量≥600 u的质谱峰。

L.4.2 质量分辨率

L.4.2.1 离子阱、单四极杆、三重四级杆

仪器稳定后，进行调谐操作直到调谐通过，以调谐结果的半峰宽 $W_{1/2}$ ，或通过人工计算的半峰宽 $W_{1/2}$ 。此值表示仪器的质量分辨率。

L.4.2.2 飞行时间、静电场轨道阱

参照表L.2、表L.3要求，设定仪器参数，注入1.0 μL浓度为10 pg/μL的八氟萘-异辛烷溶液，采集质量色谱图。提取 $m/Z=271.9867$ u特征离子色谱图，据此计算 $m/Z=271.9867$ u的半峰宽 $W_{1/2}$ ，表示仪器的质量分辨率。

L.4.3 质量准确性

质量准确性确认入下：

- a) 参照表 L. 2 要求，设定仪器参数；
- b) 扫描范围设定 $m/Z=(50\sim350)u$ ，注射 $1.0\ \mu L$ 浓度为 $10\ ng/\mu L$ 的硬脂酸甲酯-异辛烷溶液，得到质量色谱图和质谱棒状图；
- c) 记录 $m/Z=(74\ u、143\ u、199\ u、255\ u、298\ u)$ 等 5 个特征离子的实测质量，以质量色谱图中最高点及其前后点共 3 次扫描所得到的质量平均值作为实测质量，其中三重四极杆对第一极和（或）第三极质量分析器进行测试。
- d) 根据式 L. 1 计算 5 个特征离子的实测质量与其理论值之差 ΔM ，以 5 个特征离子中绝对值最大的 ΔM 作为仪器的质量准确性。

$$\Delta\lambda = \overline{M_i} - M_{it} \dots\dots\dots (L. 1)$$

式中：
 $\overline{M_i}$ ——第*i*个离子3次测量质量的平均值，*u*；
 M_{it} ——第*i*个离子质量的理论值，*u*。

表L. 2 气相色谱和质谱参数条件

设备或参数	建议条件	
色谱柱	DB-5MS，30 m×0.25 mm×0.25 μm ，或类似色谱柱	
载气及流速	高纯氮，1.0 mL/min（恒流，无恒流控制部件可采用恒压）	
进样口温度	250℃	
进样量及方式	1.0 μL ，不分流进样	
柱箱升温程序	八氟萘和苯甲酮	初温60℃，保留0 min，以10℃/min升温到220℃，保留2 min，保持2 min
	硬脂酸甲酯和六氯苯	初温 150℃，保留 0 min，以 10℃/min 升温到 250℃，保留 2 min，保持 5 min
	八氟萘、六氯苯、硬脂酸甲酯混合液	初温 60℃，保留 0 min，以 10℃/min 升温到 250℃，保留 2 min，保持 5 min
传输线温度	270℃	
EI模式离子化能量	70eV	
CI模式反应气	根据厂家推荐方法选择载气种类和流量	
溶剂延迟	3 min(或根据色谱柱型号和升温程序定)	
离子源和质量分析器温度	根据厂家推荐值设定	
其他质谱参数	以调谐时确定的值作为核查时的参数	

L. 4. 4 信噪比

信噪比确认如下：
a) 按表 L. 2、表 L. 3 设定仪器参数；

- b) 按表 L. 3 要求注入 1.0 μL 对应的标准溶液，连续 6 次进样。从总离子图中提取相应的特征离子，再现质量色谱图；
- c) 读取特征离子峰高（ H_S ）和基线噪声（ H_N ），噪声采用峰峰值，在特征离子峰后 0.5 min~1 min 范围内选取；
- d) 根据式 L. 2 计算信噪比 β ，以 6 次算术平均值作为信噪比测试结果。

$$\beta = \frac{H_S}{H_N} \dots\dots\dots (L. 2)$$

式中：
 H_S ——特征离子峰高；
 H_N ——基线噪声。

表L. 3 信噪比和峰面积重复性测试条件

仪器类型	电离模式	样品	浓度	采集条件	特征离子（m/z）
单四极杆、离子阱	EI ⁺	八氟萘-异辛烷	100 pg/ μ L	m/Z=(50~300)u	272
三重四极杆	EI ⁺	八氟萘-异辛烷	10 pg/ μ L	MRM或SRM	272(母离子) →222(子离子)
飞行时间、静电场 轨道阱	EI ⁺	八氟萘-异辛烷	10 pg/ μ L	m/Z=(50~300)u	271. 9867
单四极杆、离子阱	CI ⁺	苯甲酮-异辛烷	10 ng/ μ L	m/Z=(100~230)u	183
	CI ⁻	八氟萘-异辛烷	10 pg/ μ L	m/Z=(200~300)u	272
三重四极杆	CI ⁺	苯甲酮-异辛烷	1 ng/ μ L	MRM或SRM	183(母离子) →105(子离子)

L. 4. 5 峰面积重复性

- 峰面积重复性确认如下：
- a) 参照表 L. 2、表 L. 3 要求，设定仪器参数；
 - b) 按表 L. 3 要求注入 1.0 μL 对应的标准溶液，连续 6 次。从总离子图中提取相应的特征离子，再现质量色谱图。
 - c) 按质量色谱峰进行积分，记录峰面积，根据式 L. 3 计算峰面积重复性 R_A 。

$$R_A = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \times \frac{1}{\bar{x}} \times 100\% \dots\dots\dots (L. 3)$$

式中：
 x_i ——第*i*次测量峰面积；
 $\bar{x}$ ——*n*次测量峰面积的算术平均值；
n——测量次数，*n*=6。

L. 4. 6 保留时间重复性

- 保留时间重复性确认如下：
- a) 参照表 L. 2 的要求，设定仪器参数；

- b) 扫描范围设置为 $m/Z=(50\sim300)u$ ，连续 3 次注入 $1.0\ \mu L$ 浓度为 $3\ ng/\mu L$ 八氟萘、六氯苯、硬脂酸甲酯混合溶液，从总离子流图中分表提取对应的特征离子 $m/Z=(272\ u、284\ u、298\ u)$ ，分别记录 3 个特征离子峰的保留时间；
- c) 按式 L. 4 分别计算 3 种化合物的 R_t ，取其中最大值作为保留时间重复性。

$$R_t = \frac{t_{\max 3}-t_{\min 3}}{\bar{t}_3} \times 100\% \cdots \cdots (L. 4)$$

式中：

R_t ——保留时间重复性；

$t_{\max 3}$ ——特征离子峰保留时间最大值，min；

$t_{\min 3}$ ——特征离子峰保留时间最小值，min；

$\bar{t}_3$ ——特征离子峰保留时间平均值，min。

L. 5 结果判定

期间核查结果判定指标及限值要求如表L. 4所示。

表L. 4 气相色谱-质谱联用仪期间核查指标及限值要求

核查指标		离子阱	单四极杆	三重四极杆	飞行时间	静电场轨道阱
质量范围		≥600 u				
质量分辨率		W _{1/2} <1u			W _{1/2} <0.05 u	
质量准确性		不超过±0.3 u			不超过±0.02 u	
信噪比	电子轰击源 (EI ⁺)	≥10: 1			≥50: 1	
	正化学电离源 (CI ⁺)	≥10: 1			/	/
	负化学电离源 (CI ⁻)	≥10: 1	/	/	/	/
峰面积重复性		≤10%				
保留时间重复性		≤1.0%				
注：1. “质量准确性”项目只在EI ⁺ 模式下测量。 2. 用于定性测试的质谱仪，可不进行“峰面积重复性”核查。						

L. 6 核查记录及应用

本核查记录格式如表L. 5所示。

表L. 5 气相色谱-质谱联用仪期间核查记录表

基本信息	仪器名称		仪器型号			
	生产厂家		仪器编号			
	检定/校准证书编号		上一次检定/校准日期			
核查标准	标物名称		规格/型号			
	生产厂家		编号			
上次核查时间及结果：计划核查时间：						
环境条件	温度 ℃ 湿度 %RH					
仪器条件	质谱分析器		电离方式			
质量范围	质量范围结果： ☐ 合格 ☐ 不合格 核查限值要求： ≥ 600 u					
质量分辨率	样品：调节方式：					
	质量分辨率结果 ☐ 合格 ☐ 不合格					
	核查限值要求：离子阱、单四极杆、三重四极杆 $W_{1/2} < 1$ u；静电场轨道阱、飞行时间 $W_{1/2} < 0.05$ u					
质量准确性	标准物质：浓度：					
	质量		m/Z	m/Z	m/Z	m/Z
	理论值(u)		74.04	143.11	199.17	255.23
	实测值 (u)	1				
		2				
		3				
	平均值/u					
	差值 ΔM					
	质量准确性结果：质量准确性计算公式： $\Delta M = \overline{M}_i - M_{it}$					
	质量准确性核查结果： ☐ 合格 ☐ 不合格					
核查限值要求：离子阱、单四极杆、三重四极杆 ± 0.3 u；静电场轨道阱、飞行时间 ± 0.02 u。						

表 L. 5 气相色谱质谱仪期间核查记录表 (续)

信噪比	标准物质： 浓度： 扫描范围： 提取离子：							
	测量次数	1	2	3	4	5	6	平均值
	信号强度H _s							——
	噪声强度H _N							——
	信噪比 β							
	信噪比结果： 信噪比计算公式： $\beta = \frac{H_s}{H_N}$							
	信噪比核查结果： ☐ 合格 ☐ 不合格							
	核查限值要求： 离子阱、单四极杆、三重四极杆： ≥10： 1； 静电场轨道阱、飞行时间： ≥50： 1。							
峰面积重复性	标准物质： 浓度： 扫描范围： 提取离子：							
	测量次数	1	2	3	4	5	6	R _A (%)
	峰面积x _i							
	$R_A = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \times \frac{1}{\bar{x}} \times 100\%$							
	峰面积重复性核查结果： ☐ 合格 ☐ 不合格 峰面积重复性限值要求： R _A ≥10%							
保留时间重复性	标准物质： 浓度： 扫描范围： 提取离子：							
	化合物	八氟萘（272 u）			六氯苯（284 u）		硬脂酸甲酯（298 u）	
	t ₁ /min							
	t ₂ /min							
	t ₃ /min							
	R _t /%							
	保留时间重复性结果R _{tmax} ： 保留时间重复性R _{tmax} 计算公式： $R_t = \frac{t_{max3} - t_{min3}}{t_3} \times 100\%$							
	保留时间重复性核查结果： ☐ 合格 ☐ 不合格 保留时间重复性限值要求： R _{tmax} ≤1.0%							
核查总体结论：								
异常情况说明：								
核查人： 日期： 审核人： 日期：								

附 录 M
(规范性)
溶解氧测定仪的期间核查

M.1 核查内容

- M.1.1 采用目视观察法，对仪器外观进行核查。
- M.1.2 选择无氧水、饱和溶氧水，对其进行连续测量，通过核查仪器示值重复性指标的符合性评判仪器稳定性。

M.2 核查标准

- M.2.1 无氧水：500 mL的烧杯中加入250 mL的蒸馏水，然后加入500 mg的亚硫酸钠（ Na_2SO_3 ）及微量六水合氯化钴（ $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）作催化剂，搅拌均匀。
- M.2.2 饱和溶氧水：容器内加入约8 L新鲜蒸馏水，将轻质多孔塑料浮盖浮于水面，加鼓泡器（空气泵）向水中连续曝气60 min以上，同时搅拌水样。停止曝气后，静止30 min。如覆膜电极溶解氧测定仪无温度补偿功能，可使用精密恒温水浴锅作容器，计算水浴锅的工作温度的温度补偿值。

M.3 环境条件

- M.3.1 环境温度：（15～25）℃，核查过程温度波动不超过2℃。
- M.3.2 相对湿度：≤85%RH。

M.4 核查指标

M.4.1 外观核查

仪器外观应完好，显示清晰完整，电极引线连接可靠，各紧固件无松动。覆膜电极内腔应有支持电解液，无气泡，覆膜完整无损。

M.4.2 示值重复性

依据仪器使用说明书对仪器进行校正。校正后的电极放入饱和溶氧水中并轻轻摆动，稳定后读取示值。连续重复测量6次，分别记录仪器示值，计算仪器示值重复性（如仪器不带自动温度补偿功能，需测定温度并计算温度补偿值）。

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{n-1}} \dots\dots\dots (\text{M. 1})$$

式中：

s——仪器示值重复性；

c_i ——第*i*次测量值；

$\bar{c}$ ——6次测量的平均值；

n——测量次数。

M.5 结果判定

期间核查结果判定指标及限值要求为：示值重复性 $s \leq 0.15 \text{ mg/L}$ 。

M.6 核查记录及应用

本核查记录格式如表M.1所示。

表M.1 溶解氧测定仪期间核查记录表

基本信息	仪器名称		仪器型号					
	生产厂家		仪器编号					
	检定/校准证书编号		上一次检定/校准日期					
核查标准	标物名称	无氧水	配置日期					
	标物名称	饱和溶氧水	配置日期					
上次核查时间及结果：计划核查时间：								
环境条件	温度℃	湿度	%RH					
外观	外观、接线完好	☐ 是 ☐ 否，问题描述：						
	显示清晰完整	☐ 是 ☐ 否，问题描述：						
	覆膜电极完好无损	☐ 是 ☐ 否，问题描述：						
示值重复性	测量次数	1	2	3	4	5	6	平均值
	测量值							
	示值重复性（s）结果：		示值重复性（s）计算公式： $s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{n-1}}$					
	示值重复性核查结果： ☐ 合格 ☐ 不合格		示值重复性(s) 限值要求： $s \leq 0.15 \text{ mg/L}$					
核查总体结论：								
异常情况说明：								
核查人：日期：审核人：日期：								

附 录 N
(规范性)
液相色谱仪的期间核查

N.1 核查内容

通过对甲醇中胆固醇标准溶液（示差折光率检测器、蒸发光散射检测器）、萘-甲醇标准溶液（紫外-可见光检测器、二极管阵列检测器、荧光检测器）的重复测量，核查液相色谱仪检测器性能基线噪声和基线漂移、最小检测浓度、整机性能定性/定量测量重复性指标的符合性，评判仪器稳定性。

N.2 核查标准

N.2.1 甲醇中胆固醇溶液标准物质浓度为200 $\mu\text{g/mL}$ 。

N.2.2 萘-甲醇溶液标准物质，浓度为 $1.00 \times 10^{-4} \text{ g/mL}$ 。

N.2.3 其他浓度可用以上标准物质稀释。

N.3 环境条件

N.3.1 环境温度：（15~30） $^{\circ}\text{C}$ ，核查过程中温度波动不超过 2°C 。

N.3.2 相对湿度：（20~85）%RH。

N.4 核查指标

N.4.1 检测器性能核查

N.4.1.1 紫外-可见光检测器和二极管阵列检测器

N.4.1.1.1 基线噪声和基线漂移

用 C_{18} 色谱柱，以100%甲醇为流动相，流量为1.0 mL/min，紫外检测器的波长设定为254 nm，检测灵敏度调到最灵敏挡。开机预热，待仪器稳定后记录基线30 min，选取基线中噪声最大峰一峰高对应的信号值，按式N.1计算基线噪声，用检测器自身的物理量(AU)作单位表示。基线漂移用30 min内基线偏离起始点最大信号值(AU/30 min)表示。

$$N_d = KB \dots\dots\dots (\text{N. 1})$$

式中：

N_d ——检测器基线噪声；

K ——衰减倍数；

B ——测得基线峰-峰高对应的信号值，AU。

N.4.1.1.2 最小检测浓度

在N.4.1.1.1的色谱条件下，由进样系统注入（10~20） μL 的 $1.00 \times 10^{-7} \text{ g/mL}$ 萘-甲醇溶液，记录色谱图，根据色谱峰高和基线噪声峰高，按式N.2计算最小检测浓度 C_L 。

$$CL = \frac{2N_d cV}{20H} \dots\dots\dots (\text{N. 2})$$

式中：

C_L ——最小检测浓度, g/mL;

N_d ——基线噪声峰高;

c ——标准溶液浓度, g/mL;

V ——进样体积, μL ;

H ——标准物质的峰高。

N. 4. 1. 2 荧光检测器

N. 4. 1. 2. 1 基线噪声和基线漂移

激发波长设定为290 nm, 发射波长设定为330 nm, 其他核查和计算过程同N. 4. 1. 1, 计算结果用荧光检测器自身的物理量(FU)做单位表示。基线漂移用30 min内基线偏离起始点最大信号值(FU/30 min)表示。

N. 4. 1. 2. 2 最小检测浓度

在N. 4. 1. 2. 1的色谱条件下, 待基线稳定后, 由进样系统注入(10~20) μL 的 1.00×10^{-7} g/mL萘-甲醇溶液, 记录色谱图, 按式N. 2计算最小检测浓度 C_L 。

N. 4. 1. 3 示值折光检测器

N. 4. 1. 3. 1 基线噪声和基线漂移

核查和计算过程同N. 4. 1. 1, 计算结果用示值折光率检测器自身的物理量(RIU)做单位表示。基线漂移用30 min内基线偏离起始点最大信号值(RIU/30 min)表示。

N. 4. 1. 3. 2 最小检测浓度

在N. 4. 1. 3. 1的色谱条件下, 待基线稳定后, 由进样系统注入(10~20) μL 的5.0 $\mu\text{g/mL}$ 的甲醇中胆固醇标准溶液, 记录色谱图, 按式N. 2计算最小检测浓度 C_L 。

N. 4. 1. 4 蒸发光散射检测器

N. 4. 1. 4. 1 基线噪声和基线漂移

漂移管温度70°C(低温型35°C), 雾化气体流速为(2.5~3.0)L/min或适当的气体压力(280~350)kPa, 灵敏度选择在适当的挡位, 其他核查和计算过程同N. 4. 1. 1, 计算结果用蒸发光散射检测器自身的物理量(mV)做单位表示。基线漂移用30 min内基线偏离起始点最大信号值(mV/30 min)表示。

N. 4. 1. 4. 2 最小检测浓度

在N. 4. 1. 4. 1的色谱条件下, 待基线稳定后, 由进样系统注入(10~20) μL 的5.0 $\mu\text{g/mL}$ (5.0×10^{-6} g/mL)的甲醇中胆固醇标准溶液, 记录色谱图, 按式N. 2计算最小检测浓度 C_L 。

N. 4. 2 整机性能

仪器的整机性能用定性/定量测量重复性表示。用 C_{18} 色谱柱, 以100%甲醇为流动相, 流量为1.0 mL/min, 根据检测器选择测量参数:

- a) 紫外-可见光检测器和二极管阵列检测器波长设定为254 nm, 灵敏度选择适中, 基线稳定后注入 1.00×10^{-4} 萘-甲醇溶液标准物质;

- b) 荧光检测器激发波长和发射波长分别设定为 290 nm 和 330 nm，灵敏度选在中间挡，基线稳定后注入 1.00×10^{-5} 萘-甲醇标准溶液；
- c) 示差折光率检测器和蒸发光散射检测器灵敏度选在中间挡，注入 200 $\mu\text{g/mL}$ 甲醇中胆固醇溶液标准；
- d) 连续测量 6 次，记录色谱峰的保留时间和峰面积，按公式 N.3 计算相对标准偏差 RSD。

$$RSD = \frac{1}{\bar{X}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \times 100\% \dots\dots\dots (N.3)$$

式中：

X_i ——第*i*次测量的色谱峰保留时间（或峰面积）；

$\bar{X}$ ——色谱峰保留时间（或峰面积）*n*次测量平均值。

N.5 结果判定

期间核查结果判定指标及限值要求如表N.1所示。

表N.1 液相色谱仪期间核查指标及限值要求

指标	不同检测器指标控制限值要求			
	紫外-可见光检测器 二极管阵列检测器	荧光检测器	示差折射率检测器	蒸发光散射 检测器
基线噪声	$\leq 5 \times 10^{-4} \text{AU}$	$\leq 5 \times 10^{-4} \text{FU}$	$\leq 5 \times 10^{-7} \text{RIU}$	$\leq 1 \text{mV}$
基线漂移	$\leq 5 \times 10^{-3} \text{AU}/30 \text{min}$	$\leq 5 \times 10^{-3} \text{FU}/30 \text{min}$	$\leq 5 \times 10^{-6} \text{RIU}/30 \text{min}$	$\leq 5 \text{mV}/30 \text{min}$
最小检测浓度	$\leq 5 \times 10^{-8} \text{g/mL}$ 萘-甲醇溶液	$\leq 5 \times 10^{-9} \text{g/mL}$ 萘-甲醇溶液	$\leq 5 \times 10^{-6} \text{g/mL}$ 胆固醇-甲醇溶液	$\leq 5 \times 10^{-6} \text{g/mL}$ 胆固醇-甲醇溶液
定性重复性	$\leq 1.0\%$	$\leq 1.0\%$	$\leq 1.0\%$	$\leq 1.5\%$
定量重复性	$\leq 3.0\%$	$\leq 3.0\%$	$\leq 3.0\%$	$\leq 4.0\%$

N.6 核查记录及应用

本核查记录格式如表N.2所示。

表N.2 液相色谱仪期间核查记录表

基本信息	仪器名称		仪器型号	
	生产厂家		仪器编号	
	检定/校准证书编号		上一次检定/校准日期	
核查标准	标物名称		规格/型号	
	生产厂家		编号	
上次核查时间及结果：		计划核查时间：		
环境条件	温度	℃	湿度	%RH
仪器参数	色谱柱：	流动相：	浓度（g/mL）：	流量（mL/min）：进样量（ μL ）：

附 录 0
(规范性)

液相色谱-质谱联用仪的期间核查

0.1 核查内容

通过对有证标准物质利血平的重复测量，核查液相色谱-质谱联用仪检测器性能分辨力、信噪比、峰面积重复性和保留时间重复性指标的符合性，评判仪器稳定性。

0.2 核查标准

采用有证标准物质利血平为核查标准。

0.3 环境条件

0.3.1 环境温度：(20~30)℃。

0.3.2 相对湿度：(20~80)%RH。

0.4 核查指标

0.4.1 液相色谱和质谱参数

0.4.1.1 液相色谱条件

色谱柱：2.1 mm内径的C₁₈色谱柱。

流速：(0.2~0.4) mL/min。

流动相：ESI+与APCI+模式，甲醇:0.1%甲酸水=80:20（体积分数）；ESI-模式，甲醇:0.1%甲酸+0.2%氨水=80:20（体积分数）。

0.4.1.2 质谱参数

质谱调谐：首先使用仪器的质谱优化功能进行优化。可采用浓度为 1.0 μg/mL的利血平溶液标准物质，以直接注入或经液相色谱进样的方式分别对质谱的毛细管电压值、锥孔电压值、碰撞能量、雾化气温度和气流大小等参数进行优化，使利血平在质荷比m/z为609的离子峰最高。

0.4.2 分辨力

将仪器运行稳定后，根据仪器说明书的推荐条件设置参数，将扫描范围设为m/z=(606~612)，直接质谱进样，注入5 ng利血平，观察质谱图，记录m/z为609质谱峰，并计算其50%峰高处的峰宽，得到W_{1/2}，作为分辨力的结果。

0.4.3 信噪比

根据表0.1设定液相色谱条件并优化质谱条件，将检测离子的质荷比 m/z设为表0.1中特征离子的m/z，经色谱柱注入相应量的利血平。观察色谱图，记录其色谱峰峰高作为H_s。同时记录信号峰后1 min~3 min时间内的基线输出信号的最大值与最小值之差，作为H_n。根据式0.1计算信噪比S/N，连续测量6次，以6次测量S/N的平均值作为信噪比的结果。

$$\frac{S}{N} = \frac{H_s}{H_n} \dots\dots\dots (0.1)$$

式中：
H_S——提取离子（m/z）的色谱峰峰高；
H_n——基线噪声值。

表0.1 不同类型仪器信噪比测量条件

仪器类型	电离模式	进样量/pg	特征离子质荷比m/z
三重四级杆	ESI+	50	609/195
单四级杆、离子阱	ESI+	500	609
三重四级杆	ESI-	500	607
三重四级杆	APCI+	500	609
单四级杆、离子阱	ESI-	500	607
单四级杆、离子阱	APCI+	500	609

0.4.4 质量准确性

选用利血平作为标准物质，将扫描范围设备其特征离子理论值±5的范围（利血平，设为m/z=（604～614）），直接注入相应量的利血平，观察质谱图，记录特征离子的实测质量数。

0.4.5 峰面积重复性与保留时间重复性

根据0.4.1设定液相色谱条件并优化质谱条件，将检测离子的m/z设为表0.2中特征离子的 m/z，经色谱柱注入相应量的利血平。连续测量6次，记录色谱峰的保留时间和峰面积，按式0.2计算相对标准偏差（RSD），作为峰面积重复性与保留时间重复性的结果。

$$RSD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (X_i - \bar{X})^2}{6-1}} \times \frac{1}{\bar{X}} \times 100\% \dots\dots\dots (0.2)$$

式中：
X_i——第i次测量保留时间（min）或峰面积；
x——6次测量的算数平均值；
X_i——测量序号。

表0.2 峰面积重复性与保留时间重复性的测量条件

仪器类型	进样量/pg	特征离子质荷比m/z
三重四级杆	50	609/195
单四级杆、离子阱	500	609

0.5 结果判定

期间核查结果判定指标及限值要求如表0.3所示。

表0.3 液相色谱-质谱联用仪期间核查限值要求

性能指标	仪器类型	电离模式	指标限值要求
分辨力	三重四级杆、单四级杆、离子阱	ESI+	$\leq 1u$
信噪比	三重四级杆	ESI+	$\geq 30:1$
		ESI-	$\geq 10:1$
信噪比	三重四级杆	APCI+	$\geq 30:1$
	单四级杆、离子阱	ESI+	$\geq 10:1$
		ESI-	$\geq 10:1$
		APCI+	$\geq 10:1$
峰面积重复性	三重四级杆	ESI+	$\leq 10\%$
保留时间重复性	三重四级杆、单四级杆、离子阱	ESI+	$\leq 1.5\%$

0.6 核查记录及应用

本核查记录格式如表0.4所示。

表0.4 液相色谱-质谱联用仪期间核查记录表

基本信息	仪器名称		仪器型号	
	生产厂家		仪器编号	
	检定/校准证书编号		上一次检定/校准日期	
	质谱分析器		电离方式	
核查标准	标物名称		规格/型号	
	生产厂家		编号	
	浓度		进样方式	
上次核查时间及结果：计划核查时间：				
环境条件	温度 °C	湿度 %RH		
质量准确性	特征离子理论值	609.28	测量值	
分辨力	电离方式		调节方式	
	测试结果			

附 录 P
(规范性)

原子吸收分光光度计的期间核查

P.1 核查内容

使用金属元素铜 (Cu)、镉 (Cd) 标准溶液，通过重复测试，核查仪器基线稳定性、测量重复性和线性误差指标的符合性，评判仪器稳定性。

P.2 核查标准

分别使用1000 mg/L的金属元素铜、镉标准溶液，按照表P.1配置标准工作曲线系列。

表P.1 标准工作曲线配置表

金属元素	1#	2#	3#	4#
铜 (Cu) (mg/L)	0.0	0.50	1.00	3.00
镉 (Cd) (μg/L)	0.0	0.50	1.00	3.00
备注：铜标准溶液用于火焰原子化法，镉标准溶液用于石墨炉原子化法。				

P.3 环境条件

P.3.1 环境温度：(10~35)℃。

P.3.2 相对湿度：≤85%RH。

P.4 核查指标

P.4.1 基线稳定性

在光谱带宽0.2 nm的条件下，选择测量铜的最佳火焰条件，点燃乙炔、空气火焰，吸喷二次蒸馏水或去离子水，10 min后，用瞬时测量方式，或时间常数不大于0.5 s，波长324.7 nm，记录15 min内零点漂移（以起始点为基准计算）和瞬时噪声（峰-峰值）。

P.4.2 测量重复性

选择所用系列标准溶液中某一浓度溶液，使吸光度在0.1~0.3范围内，进行7次重复测定，求出相对标准偏差（RSD），即为仪器的测量重复性。

$$RSD = \frac{1}{\bar{I}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (I_i - \bar{I})^2}{n-1}} \times 100\% \dots\dots\dots (P.1)$$

式中：
RSD——测量重复性，即相对标准偏差，%；
I_i——吸光度测量值；
I——7次测量值的算术平均值；
n——测量次数。

P.4.3 线性误差

测量工作曲线中间点（如3#）的线性误差 Δx。

$$\Delta x = \frac{|c_i - c_{si}|}{c_{si}} \times 100\% \dots\dots\dots (P. 2)$$

式中：

c_i ——测量点按照线性方程计算出的浓度；

c_{si} ——测量点的标准浓度。

P. 5 结果判定

- 期间核查结果判定指标及限值要求如下：
- a) 火焰原子化器基线稳定性：零点漂移吸光度不超过±0.008/15 min；瞬时噪声吸光度≤0.006；
 - b) 火焰原子化器重复性≤1.5%；石墨炉原子化器重复性≤5%；
 - c) 火焰原子化器线性误差≤10%；石墨炉原子化器线性误差≤15%；
 - d) 核查总体结论可根据实际使用要求判定为合格、不合格或文字描述具体核查结果。

P. 6 核查记录及应用

本核查记录格式如表P. 2和表P. 3所示。

表P. 2 原子吸收分光光度计期间核查记录表（火焰法）

基本信息	仪器名称		仪器型号		
	生产厂家		仪器编号		
	检定/校准证书编号		上一次检定/校准日期		
核查标准	标物名称		规格/型号		
	生产厂家		编号		
上次核查时间及结果：				计划核查时间：	
环境条件	温度 ℃ 湿度 %RH				
基线 稳定性	光谱带宽nm		零点漂移最大吸光度		
	瞬时噪声（峰-峰值）				
	核查限值要求：零点漂移吸光度不超过±0.008/15 min；瞬时噪声吸光度≤0.006				
	基线稳定性核查结果： ☐ 合格 ☐ 不合格				
测量重复 性	测量次数	1	2	3	4
	测量值（ ）				
	测量次数	5	6	7	/
	测量值（ ）				
	平均值（ ）				
	测量重复性 RSD（%） =				

表 P.2 原子吸收分光光度计期间核查记录表（火焰法）（续）

线性误差	测量点计算浓度 C_i		
	测量点标准浓度 C_{si}		
	线性误差 $\Delta x =$ 线性误差 Δx 计算公式: $\Delta x = \frac{ C_i - C_{si} }{C_{si}} \times 100\%$		
	线性误差核查结果: ☐ 合格 ☐ 不合格 线性误差限值要求: 火焰原子化器线性误差$\Delta x \leq 10\%$		
核查总体结论:			
异常情况说明:			
核查人: _____ 日期: _____ 审核人: _____ 日期: _____			

表P.3 原子吸收分光光度计期间核查记录表（石墨炉法）

基本信息	仪器名称			仪器型号		
	生产厂家			仪器编号		
	检定/校准 证书编号			上一次检定/校准 日期		
核查标准	标物名称			规格/型号		
	生产厂家			编号		
上次核查时间及结果: _____ 计划核查时间: _____						
环境条件	温度	℃	湿度	%RH		
重复性	测量次数	1	2	3	4	
	测量值 ()					
	测量次数	5	6	7	/	
	测量值 ()					
	平均值 ()					
	相对标准偏差RSD (%): 相对标准偏差RSD计算公式: $RSD = \frac{1}{\bar{I}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (I_i - \bar{I})^2}{n-1}} \times 100\%$					
	重复性核查结果: ☐ 合格 ☐ 不合格 重复性限值要求: 石墨炉原子化器RSD$\leq 1.5\%$					

附 录 Q
(规范性)
原子荧光光谱仪的期间核查

Q.1 核查内容

使用金属元素砷(As)、锑(Sb)标准溶液配置工作曲线系列,通过重复测试,核查仪器稳定性、测量重复性、线性误差、检出限的符合性,评判仪器稳定性。

Q.2 标准溶液配置与核查

工作曲线系列标准溶液的配置:使用1000 mg/L的金属元素砷、锑标准溶液,按照表Q.1配置工作曲线系列标准溶液。

表Q.1 标准工作曲线配置表

金属元素	1#	2#	3#	4#	5#
砷锑混合标准溶液 (μg/L)	0.0	1.0	5.0	10.0	20.0
注:单道只做砷元素,双道或多道做砷、锑两种金属元素的混合标准溶液。					

Q.3 环境条件

Q.3.1 环境温度:(15~30)℃。

Q.3.2 相对湿度:≤80%RH。

Q.4 核查指标

Q.4.1 稳定性

开机,不点火,点亮砷、锑灯,灯电流调节至(30~90)mA,负高压置于300V左右。预热30min,调整静态模拟信号的荧光强度初始值为500左右(如需要可在原子化器上部放置一个荧光强度调节器),进行模拟记录。连续测量30min,计算仪器的漂移(最大漂移量除以初始值)。

Q.4.2 检出限

将仪器各参数调至最佳状态,用硼氢化钠(或硼氢化钾)做还原剂分别对表Q.1中的砷锑混合标准溶液进行3次重复测量,记录荧光强度测量值,取算数平均值后,按线性回归法求出斜率b:

$$b = \frac{I_f}{\rho V} \dots\dots\dots (Q.1)$$

式中:

- I_f ——荧光强度测量值;
- ρ ——溶液质量浓度,ng/mL;
- V ——进样体积,mL

取工作曲线斜率b,在完全相同的条件下,对空白溶液连续进行11次荧光强度测试,并按照式Q.2求出其标准偏差 s_0 :

$$s_0 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{11} (I_{foi} - \bar{I}_{fo})^2}{11-1}} \dots\dots\dots (Q.2)$$

然后按照式 Q.3 分别计算仪器测砷、锑的检出限。

$$Q_L = \frac{3s_0}{b} \dots\dots\dots (Q.3)$$

式中：
Q_L——检出限，ng；
s₀——空白溶液标准偏差；
b——工作曲线斜率。

Q.4.3 测量重复性

调试仪器处于最佳工作状态，待仪器稳定后，相同的条件对质量浓度为As10.0 μg/L和Sb10.0 μg/L的砷锑混合标准溶液连续7次重复测量，按照式Q.4求出其相对标准偏差（RSD）。

$$RSD = \frac{1}{\bar{I}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (I_i - \bar{I})^2}{n-1}} \times 100\% \dots\dots\dots (Q.4)$$

式中：
RSD——测量重复性，即相对标准偏差，%；
I_i——荧光强度测量值；
I——7次测量值的算术平均值；
n——测量次数。

Q.4.4 测量线性

将仪器各参数调至最佳工作状态，分别对0.0 μg/L、1.0 μg/L、2.0 μg/L、5.0 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L砷锑混合标准溶液进行3次重复测量，取其荧光强度测量值的算术平均值后，按线性回归法求出工作曲线的线性相关系数r。

Q.5 结果判定

- 期间核查结果判定指标及限值要求如下：
- a) 稳定性：漂移≤5%/30 min；
 - b) 检出限≤0.4 ng；
 - c) 测量重复性≤3%；
 - d) 测量线性 r≥0.997；
 - e) 核查总体结论可根据实际使用要求判定为合格、不合格或文字描述具体核查结果。

Q.6 核查记录及应用

本核查记录格式如表Q.2所示。

附 录 R
(规范性)
浊度计的期间核查

R.1 核查内容

- R.1.1 使用目视观察法对仪器外观进行核查。
- R.1.2 分别使用零浊度水、浊度有证标准溶液进行连续测量，核查浊度计零点漂移和示值误差和示值重复性指标的符合性，评判仪器稳定性。

R.2 核查标准

- R.2.1 零浊水：孔径不大于0.2 μm的微孔滤膜过滤蒸馏水（或电渗析水、离子交换水），反复过滤2次以上。
- R.2.2 福尔马肼水质浊度有证标准溶液（400 NTU），在4℃～8℃条件下冷藏保存。

R.3 环境条件

- R.3.1 环境温度：（15～30）℃。
- R.3.2 相对湿度：≤80%RH。

R.4 核查指标

R.4.1 外观

- 外观应符合下列要求：
- a) 目视观察仪器整机外观应光洁平整；
 - b) 仪器应能平稳放置在工作台上，各紧固件应紧固良好，各调节旋钮、按键和开关均能正常工作；
 - c) 显示屏内显示内容应清晰完整；
 - d) 样品池内外表面光洁无划痕。

R.4.2 零点漂移

仪器开机预热30 min，按照仪器说明书或操作规程校正，使用经0.2 μm微孔滤膜过滤的纯水作为零浊度水，用零浊度水调好零点T₀，持续观测30 min，每隔5 min记录显示值T_i，按照以下公式计算零点偏移ΔT_i，取绝对值最大的ΔT_i为仪器零点漂移。

$$\Delta T_i = \frac{T_i - T_0}{T} \times 100\% \dots\dots\dots (R.1)$$

式中：
T——仪器第一档测量范围的最大值。

R.4.3 示值误差

常用量程内均匀取五个测量点，准确稀释配置成相应浊度的标准溶液T_s，每个浓度值测定3次，得到测量值T_m，求其平均值 $\bar{T}_m$ ，按式R.2分别计算上述5种浓度下仪器示值相对误差，取其最大值代表仪器示值误差检定结果。

$$\Delta_i = \frac{\bar{T}_m - T_s}{T_s} \times 100\% \quad (\text{R. 2})$$

式中:

Δ_i ——示值相对误差;

T_s ——配置的标准溶液标称值;

$\bar{T}_m$ ——浊度标准溶液测量平均值;

对于多量程的仪器,在其他量程再选定一个浊度为量程中间测量点的标准溶液,按上述方法核查。

R. 4. 4 示值重复性

用浊度标准溶液和零浊度水配置第一档测量范围80%处的溶液,在仪器上连续测量8次,记录各测量值 T_i ,按照式R. 3、式R. 4、式R. 5计算相对标准偏差值:

$$\bar{T} = \frac{T_1 + T_2 + \dots + T_n}{n} \quad (\text{R. 3})$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (T_i - \bar{T})^2}{n-1}} \quad (\text{R. 4})$$

$$s_R = \frac{s}{\bar{T}} \quad (\text{R. 5})$$

式中:

$\bar{T}$ ——平均测量值;

n ——测量次数, $n=8$;

s ——单次测量标准偏差;

s_R ——测量的相对标准偏差。

R. 5 结果判定

期间核查结果判定指标及限值要求如下:

- a) 仪器零点漂移在 30 min 内不超过所在量程范围的满量程值的 $\pm 1.5\%$;
- b) 仪器示值误差应不超过 $\pm 10\%$;
- c) 仪器测量值示值重复性不超过 2%;
- d) 核查总体结论可根据实际使用要求判定为合格、不合格或文字描述具体核查结果。

R. 6 核查记录及应用

本核查记录格式如表R. 1所示。

表R.1 浊度计期间核查记录表

基本信息	仪器名称		仪器型号	
	生产厂家		仪器编号	
	检定/校准证书编号		上一次检定/校准日期	
核查标准	标物名称		规格/型号	
	生产厂家		编号	
上次核查时间及结果：计划核查时间：				
环境条件	温度℃	湿度	%RH	
外观	表面光洁平整	☐ 是 ☐ 否 问题描述：		
	功能按键正常	☐ 是 ☐ 否 问题描述：		
	数值显示清晰完整	☐ 是 ☐ 否 问题描述：		
	样品池外观正常	☐ 是 ☐ 否 问题描述：		
零点漂移	零点值T ₀ （NTU）		测量范围最大值T（NTU）	
	测量时间点	5min	10min	15min
	测量值			
	与零点的偏移差值			
	测量时间点	20min	25min	30min
	测量值			
	与零点的偏移差值			
	零点漂移ΔT _i		零点漂移ΔT _i 计算公式： $\Delta T_i = \frac{T_i - T_0}{T} \times 100\%$	
	零点漂移核查结果： ☐ 合格 ☐ 不合格		零点漂移限值要求：±1.5%	

表R.1 浊度计期间核查记录表（续）

示值误差	标准溶液序号	1	2	3	4	5
	浊度标准值 T_s					
	浊度测量值 T_m					
	浊度测量平均值 $\bar{T}_m$					
	示值相对误差 Δ_i					
	示值误差 Δ_i =: 示值误差 Δ_i 计算公式: $\Delta_i = \frac{\bar{T}_m - T_s}{T_s} \times 100\%$					
	示值误差核查结果: ☐ 合格 ☐ 不合格 示值误差限值要求: $\Delta_i \leq 10\%$					
示值重复性	测量次数	1	2	3	4	
	测量值					
	测量次数	5	6	7	8	
	测量值					
	平均值					
	测量标准偏差 S					
	相对标准偏差 S_R :		相对标准偏差 S_R 计算公式: $S_R = \frac{S}{\bar{T}}$			
	示值重复性核查结果: ☐ 合格 ☐ 不合格 示值重复性限值要求: $S_R \leq 2\%$					
	核查总体结论:					
异常情况说明:						
核查人: 日期: 审核人: 日期:						

附 录 S
(规范性)
总有机碳分析仪的期间核查

S. 1 核查内容

- S. 1. 1 选择适宜浓度的标准溶液进行重复测量, 核查无机碳示值误差和有机碳示值误差指标的符合性, 评判仪器稳定性。
- S. 1. 2 适用于非分散红外法总有机碳分析仪。

S. 2 核查标准

- S. 2. 1 无机碳检测用碳酸钠纯度标准物质。
- S. 2. 2 有机碳检测用邻苯二甲酸氢钾纯度标准物质。

S. 3 环境条件

- S. 3. 1 环境温度: (10~30)℃。
- S. 3. 2 相对湿度: ≤85%RH。

S. 4 核查指标

S. 4. 1 无机碳检测示值误差

按使用说明书对仪器进行预热。参照仪器的使用说明书, 用空白水和适宜浓度的标准溶液校正仪器的零点和满量程。

在仪器已经校正过的量程范围内, 选取3个浓度的溶液: 满量程的20%, 50%, 80%浓度的无机碳标准溶液, 每个浓度的溶液重复3次进样并记录仪器的示值, 计算3次测量示值的算数平均值。用平均值与标准值的相对误差作为示值误差。按式S. 1计算。

$$d_I = \frac{\bar{c}_I - c_{Is}}{c_{Is}} \times 100\% \dots\dots\dots (S. 1)$$

- 式中:
- d_I ——无机碳检测的示值误差;
- $\bar{c}_I$ ——仪器 3 次测量值的算数平均值, mg/L;
- c_{Is} ——无机碳标准溶液的浓度标准值, mg/L。
- c) 取绝对值最大的 d_I 作为仪器的无机碳检测示值误差。

注: 空白水的制备——将去离子水或普通蒸馏水放入玻璃烧瓶内, 滴入高锰酸钾溶液(0. 3%体积分数), 显出紫红色; 每升水加 1+1 硫酸 (2~3) mL, 加热蒸馏。初馏分 (约相当于全部体积的 1/5) 弃掉, 收集余下的馏出液即为空白水, 稀释低浓度溶液时的用水, 现用现制备。

S. 4. 2 有机碳检测示值误差

参照仪器的使用说明书, 用纯水和适宜浓度的标准溶液校正仪器的零点和满量程。

在仪器已经校正过的量程范围内，选取3个浓度的溶液：满量程的20%，50%，80%浓度的有机碳标准溶液，每个浓度的溶液重复3次进样并记录仪器的示值，计算3次测量示值的算数平均值。用平均值与标准值的相对误差作为示值误差。按式S. 2计算：

$$d_o = \frac{\bar{c}_o - c_{os}}{c_{os}} \times 100\% \dots\dots\dots (S. 2)$$

式中：
 d_o ——有机碳检测的示值误差；
 $\bar{c}_o$ ——仪器 3 次测量值的算数平均值，mg/L；
 c_{os} ——有机碳标准溶液的浓度标准值，mg/L。
 取绝对值最大的 d_o 作为仪器的有机碳检测示值误差。

S. 5 结果判定

期间核查结果判定指标及限值要求如下：
 a) 无机碳检测的示值误差限为±4%；
 b) 有机碳检测的示值误差限为±5%；
 c) 核查总体结论可根据实际使用要求判定为合格、不合格或文字描述具体核查结果。

S. 6 核查记录及应用

本核查记录格式如表S. 1所示。

表S. 1 总有机碳分析仪期间核查记录表

基本信息	仪器名称			仪器型号	
	生产厂家			仪器编号	
	检定/校准证书编号			上一次检定/校准日期	
核查标准	标物名称			规格/型号	
	生产厂家			编号	
上次核查时间及结果：计划核查时间：					
环境条件	温度	℃	湿度	%RH	
示值误差（无机碳）	标准值 c_{Is} （mg/L）				
	测量值（mg/L）	1			
		2			
		3			
	平均值 $\bar{c}_I$ （mg/L）				

表 S.1 总有机碳分析仪期间核查记录表（续）

示值误差（无机碳）	示值误差 d_I （%）				
	示值误差计算公式： $d_I = \frac{\bar{c}_I - c_{Is}}{c_{Is}} \times 100\%$				
	示值误差结果判定： ☐ 合格 ☐ 不合格 示值误差核查限值要求： $\pm 4\%$				
示值误差（有机碳）	标准值 c_{Os} ，mg/L				
	测量值（mg/L）	1			
		2			
		3			
	平均值 $\bar{c}_O$ （mg/L）				
	示值误差 d_O （%）				
	示值误差计算公式： $d_O = \frac{\bar{c}_O - c_{Os}}{c_{Os}} \times 100\%$				
	示值误差核查结果： ☐ 合格 ☐ 不合格 示值误差核查限值要求： $\pm 5\%$				
核查总体结论：					
异常情况说明：					
核查人： 日期： 审核人： 日期：					