

中华人民共和国教育行业标准

JY/T 0566—2020

原子荧光光谱分析方法通则

General rules for atomic fluorescence spectrometry



2020-09-29 发布

2020-12-01 实施

中华人民共和国教育部 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 分析方法原理	2
5 分析环境要求	2
6 试剂和材料	2
7 仪器	3
8 样品	4
9 定量分析	5
10 结果报告	8
11 安全注意事项	9
参考文献	10





前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中华人民共和国教育部提出。

本标准由全国教育装备标准化技术委员会化学分技术委员会(SAC/TC 125/SC 5)归口。

本标准起草单位:中国科学技术大学、四川大学、南京师范大学。

本标准主要起草人:刘文齐、孙梅、蒋小明、周俊、黄鹤勇、吴曦。





原子荧光光谱分析方法通则

1 范围

本标准规定了用原子荧光光谱仪进行定量分析的分析方法原理、分析环境要求、试剂或材料、仪器、分析样品、分析步骤、结果报告和安全注意事项。

本标准适用于利用原子荧光光谱仪对易形成氢化物、气态组分或冷蒸气的元素进行微量和痕量的定量分析。

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 4842 氩

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

屏蔽气 shield gas

以一定速率通入仪器中用于保护样品并隔绝干扰的气体。

3.2

氢化物发生原子荧光光谱分析法 hydride generation atomic fluorescence spectrometry

基于待测元素还原生成氢化物,经加热原子化为该元素的基态自由原子,通过测量蒸气相中该元素的基态原子经特征电磁辐射激发所产生的原子荧光强度,以确定该元素含量的方法。

3.3

冷蒸气发生原子荧光光谱分析法 cold vapor generation atomic fluorescence spectrometry

将试样中的待测元素还原成基态自由原子,通过测量蒸气相中该元素的基态原子经特征电磁辐射激发所产生的原子荧光强度,以确定该元素含量的方法。

3.4

电热原子荧光光谱分析法 electrothermal atomic fluorescence spectrometry

用电热方式将试样中的待测元素转变成基态自由原子,通过测量蒸气相中该元素的基态原子经特征电磁辐射激发所产生的原子荧光强度,以确定该元素含量的方法。

3.5

火焰原子荧光光谱分析法 flame atomic fluorescence spectrometry

用火焰方式将试样中的待测元素还原成基态自由原子,通过测量蒸气相中该元素的基态原子经特征电磁辐射激发所产生的原子荧光强度,以确定该元素含量的方法。

3.6

延迟时间 delay time

从进样至开始读取原子荧光信号所需时间。

4 分析方法原理

处于基态的原子蒸气吸收光源发出的特定波长的辐射后被激发到较高能级激发态,然后受激原子又跃迁回基态或者较低能级激发态,同时辐射出与原激发波长相同或不同的荧光信号。在一定实验条件下,所辐射出荧光的强度值与试样中待测元素的浓度值之间存在正比关系。

5 分析环境要求

仪器在使用时,对环境(温度、湿度等)和电源的要求应满足该仪器说明书的规定,一般具体要求如下:

- a) 环境温度 15~30 °C,相对湿度 \leq 75%;
- b) 仪器室要有良好的排通风装置,保证测试过程中产生的废气或者有毒蒸气及时排出;
- c) 仪器室供电电源电压 220 V \pm 22 V,频率 50 Hz \pm 1 Hz,同时电源必须有良好接地。

6 试剂和材料

6.1 基本要求

在原子荧光分析中仅使用分析纯或优于分析纯的试剂,在使用前应检查试剂空白,保证不对测试结果的准确性产生影响。

6.2 水

进行原子荧光分析时,所用水应至少达到 GB/T 6682 中二级水的规格。

6.3 试剂

6.3.1 无机酸

无机酸是原子荧光光谱分析法中常用试剂,常含有痕量金属以及非金属元素杂质,使用前应严格检查,杂质含量符合分析要求方可使用。

6.3.2 其他试剂

其他原子荧光光谱分析法中所用试剂都应当达到分析纯级别,并应在使用前检查试剂空白,试剂空白值应符合要求。还原剂不宜采用玻璃瓶存放。

6.4 标准溶液

标准溶液可自行配制或直接购买有证标准物质,标准溶液配制应符合如下要求:

- a) 应选用合适的溶剂,配制成的标准溶液不应有不溶物析出,溶液应保存于洁净适宜的容器中。
- b) 配制标准溶液的试剂,应采用纯度高、组成准确符合化学式、性质稳定的物质。如果用高纯金属配制时,金属在溶解之前,应用酸清洗以除去表面的氧化层。
- c) 标准贮备溶液的质量浓度一般为 1 mg/mL,有些元素的标准溶液需加入少量的无机酸,以利于贮存。质量浓度小于 1 μ g/mL 的标准溶液,一般应现用现配,浓度大于 1 μ g/mL 的标准溶液可保持数天或更长时间,不同元素其保存时间有所不同。
- d) 标准溶液和标准贮备溶液应存放于适宜的容器中,以防浓度改变或受污染,某些见光容易分解

的溶液应贮存于棕色玻璃瓶中。必要时应存放于清洁、低温和避光处,以防浓度发生变化。

6.5 辅助设备与器具

实验中所用设备和材料应符合如下要求:

- a) 分析天平:准确度级别应达到 1 级,实际标尺分度值应达到 0.1 mg;
- b) 经计量检验合格的容量瓶、移液管等;
- c) 所有玻璃或其他材质的器皿都应前处理使其不含干扰成分并用水洗净。

6.6 气体

载气、屏蔽气、燃气和助燃气均应不含待测元素,并使用符合 GB/T 4842—2006 规定的气体产品(例如:氩气,一般纯度应等于或大于 99.99%)。使用压缩空气时应充分除去尘埃和水分。

7 仪器

7.1 仪器类型

原子荧光光谱仪从结构上可以分为两种类型:色散型原子荧光光谱仪和非色散型原子荧光光谱仪。

7.2 仪器组成

主要由光源、进样系统、原子化系统、光学系统、检测系统和数据处理系统组成。原子荧光光谱分析法根据进样系统和原子化系统的不同,可以分为:氢化物发生原子荧光光谱分析法、冷蒸气发生原子荧光光谱分析法、电热原子荧光光谱分析法和火焰原子荧光光谱分析法等。

7.2.1 光源

常用光源有空心阴极灯、无极放电灯和激光器等。当前仪器一般采用智能型高强度空心阴极灯。在保证仪器达到或高于目前原子荧光光谱仪各项性能的条件下,也可使用其他光源。所采用的光源应达到以下几点要求:

- a) 有窄的谱线半宽度;
- b) 有足够的辐射强度;
- c) 发射线应是或者包含待测元素的共振线;
- d) 发射光应满足光谱纯度高、背景低、稳定性好,能满足分析需求。

7.2.2 进样系统

进样系统是将样品以适当形式引入原子化系统的装置。类型很多,包括:氢化物发生装置、冷蒸气发生装置、化学蒸汽发生装置和固体进样装置等。

7.2.3 原子化系统

原子化系统是原子荧光光谱仪中一个直接影响元素分析的灵敏度和检出限的关键部件,其主要作用是将试样中的被测元素原子化形成基态自由原子蒸气。

7.2.3.1 氢化物发生原子化系统

氢化物发生进样的原子化系统由石英炉原子化器组成,它是由石英炉、加热器构成,将载气导入的待测元素氢化物原子化的装置。

7.2.3.2 冷蒸气发生原子化系统

将试样进行必要预处理,使汞转变成易于气化的化学形态,以使汞完全蒸发出来的装置。在此,实际上进样系统与原子化系统合二为一。

7.2.3.3 电热原子化系统

电热原子化系统通过分段或连续地加热电热原子化器的发热体到需要的温度,通过温控程序将试样干燥、灰化,最后使待测元素形成基态自由原子的装置。

7.2.3.4 火焰原子化系统

燃烧器产生的火焰将试样转化成气溶胶或易挥发组分中的待测元素转变成基态自由原子的装置。

7.2.4 光学系统

原子荧光光谱仪可采用非色散光学系统,即不需要单色器。当前仪器一般采用非色散光学系统。在保证仪器达到或高于目前原子荧光光谱仪各项性能的条件下,也可使用色散光学系统。

7.2.5 检测系统

检测系统中的光电转换器为光电倍增管。在保证达到或高于目前仪器各项性能的条件下,也可使用其他检测系统。

7.2.6 数据处理系统

控制与数据处理系统由计算机和相应软件组成。数据处理系统一般包含于原子荧光光谱仪的控制软件中。实现对仪器的操作、各种参数的调节和控制以及数据的测定和处理等。系统对获得的荧光信号强度值进行计算处理,得出所需要的结果(例如:试样浓度值、校正曲线和相关系数等)。

7.3 仪器检定校准

原子荧光光谱仪性能指标主要包括:基线稳定性、检出限、测量重复性、校正曲线的线性等,应能满足实际测试工作要求等。原子荧光光谱仪在投入使用前,需要按规定对其进行检定或校准。在使用过程中,还需按计划对仪器的整体状态进行检定或校准,以确认其是否满足检测分析的要求。检定或校准应按照相应仪器检定规程或校准规范进行检定或校准,并符合相应检测要求。

8 样品

8.1 液体样品

根据其组分、介质、含量可分为直接分析、稀释或浓缩后分析和消解处理后再进行分析三种方式。

8.1.1 直接分析

待测组分含量在仪器分析线性范围内的无机水溶液样品,可直接进样测定;若含有悬浮物时,如地下水、自来水、地表水等,经 $0.45\ \mu\text{m}$ 水相滤膜过滤后再进样测定。

8.1.2 稀释或浓缩后分析

若水溶液样品中待测元素含量过高,超出仪器的分析线性范围,应将其进行适当稀释后测定;若样品中待测元素含量低于方法检出限时,可采取蒸发、萃取或离子交换等适合的方法进行浓缩富集后测定。

8.1.3 消解处理后分析

当液体样品为非水溶液或为含有机物或其他特殊介质的水溶液样品时,需将样品经湿法消解、干法消解或微波消解等方法处理后,将样品中的待测元素转变成可测量的水溶液进行测定。

8.2 固体样品

测定固体样品中待测元素总量时,样品需采用适当方法消解处理后再配制成适量浓度的水溶液进行分析。若固体样品中待测元素可溶性好、易于浸出或提取出时,也可通过适当溶剂进行浸泡或提取,浸泡液或提取液可参考液体样品(见 8.1)进行分析。鉴于固体样品种类的多样性,应根据样品的特性选择合适的前处理方法,前处理过程不应造成待测元素的损失或沾污,以及对测定过程产生干扰,也不应对后续进样系统有腐蚀。取样量的大小应根据分析方法的精密度和分析结果的正确度要求来确定。

8.3 实验全程序空白

实验全程序空白的制备过程应与样品前处理过程完全一致,所加入的试剂种类和体积均相同。实验全程序空白是用来评价样品制备过程中可能的污染和背景干扰的。测定所得的样品分析结果应扣除相应的实验全程序空白。

9 定量分析

9.1 前期准备工作

确认有足够的氩气(或燃气与助燃气)用于测试工作,废液收集桶有足够的空间用于收集废液。检查排风系统是否工作正常。测试开始前需要对仪器的外观和各部件进行工作正常性检查,若检查时发现外观异常、关键部件受到损坏或污染,应及时进行校正和清洗。

9.2 开机

打开计算机、仪器主机电源,仪器平衡稳定后准备实验。

9.3 分析条件选择

9.3.1 一般要求

在样品分析前,需要打开仪器操作软件设置好相应测试参数,建立分析方法。测试参数主要包括:光源灯电流、原子化器温度、原子化器高度、光电倍增管负高压、气体流量、读数时间、延迟时间和狭缝宽带等参数。实验中根据仪器类型、进样方式、原子化方式的不同以及具体分析需求,有选择性地优化实验参数,最终所选择的实验参数通过优化实验确定。

9.3.2 选择原则

分析条件选择原则如下:

- 在满足分析要求的前提下,尽量不要将灯电流和光电倍增管负高压值设置太高;
- 实验过程中要综合考虑各个可调节的测试参数,使整体分析条件达到最优化,以获得最佳的分析性能;
- 如果所用原子荧光光谱仪还包含有其他测定条件的设定(例如进样量等),也应根据测定需要,选取最佳值。

9.4 干扰消除方法

9.4.1 化学干扰消除

通常采取化学分离等手段对干扰进行消除。

9.4.2 光谱干扰消除

可采用经过调制的光源和检测系统等方法来消除这类干扰。若使用色散光学系统,还可通过减小光谱通带,选用其他的狭光分析线来消除这类干扰。

9.4.3 荧光淬灭干扰消除

可采用提高原子化效率、降低待测粒子浓度防止自吸收,减少溶液中干扰粒子的浓度(例如:将样品中的有机物要消解彻底)等方法来消除这类干扰。

9.5 定量分析方法

根据得到的荧光强度值,按以下方法计算出试样溶液中被测元素的浓度值。无论采用下述哪一种方法,荧光强度值和浓度的关系曲线(校正曲线)的绘制必须与试样溶液的测定同时进行。如果浓度值是由仪器软件自动计算得出,必须确保软件的计算原理与以下方法一致。

9.5.1 校准曲线法

配制 5 份或 5 份以上不同浓度的校准溶液(多个校准溶液之间应当浓度值分布合理),用溶剂调零,测量试剂空白溶液的荧光强度值以作空白校正,在相同条件下,按照浓度从低到高依次测定其荧光强度值,并绘制校准曲线。同时配制适当浓度的试样溶液,在上述条件下测定其荧光强度值,再根据测得荧光强度值,通过校准曲线计算出试样溶液中待测元素的浓度(见图 1)。待测元素的浓度值应在校准曲线的线性范围内。此方法只适用于无基体干扰情况下的测定。

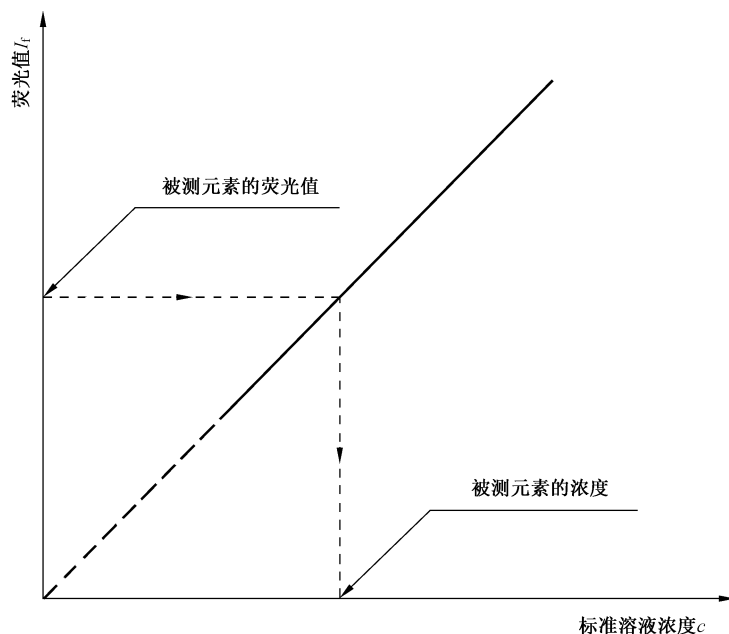


图 1 校准曲线法校准曲线

在使用校准曲线法时应注意：

- a) 尽量消除试样溶液中的干扰；
- b) 校准溶液与试样溶液基体尽可能保持一致；
- c) 如果存在基体干扰，应采用标准加入法。

9.5.2 标准加入法

分别吸取等量的待测试样溶液 5 份。1 份不加校准溶液，其他 4 份分别按比例加入不同浓度校准溶液，通常溶液浓度分别为： c_x 、 $c_x + c_0$ 、 $c_x + 2c_0$ 、 $c_x + 3c_0$ 、 $c_x + 4c_0$ 。在规定仪器条件下，用溶剂调零，测量试剂空白溶液的荧光强度值，以作空白校正。在相同条件下，按照浓度从稀到浓依次测定荧光强度值，用加入校准溶液浓度为横坐标，相应的荧光强度值为纵坐标绘制荧光强度值与浓度关系曲线，曲线反向延伸与浓度轴的交点 c_x ，即为试样溶液中待测元素的浓度。

使用标准加入法时应注意：

- a) 此方法只适用于浓度与荧光强度值成线性区域；
- b) 至少应采用 4 点（包括试样溶液本身）来绘制外推关系曲线，同时首次加入校准溶液浓度值应和试样溶液浓度值大致相同，即 $c_x \approx c_0$ 。

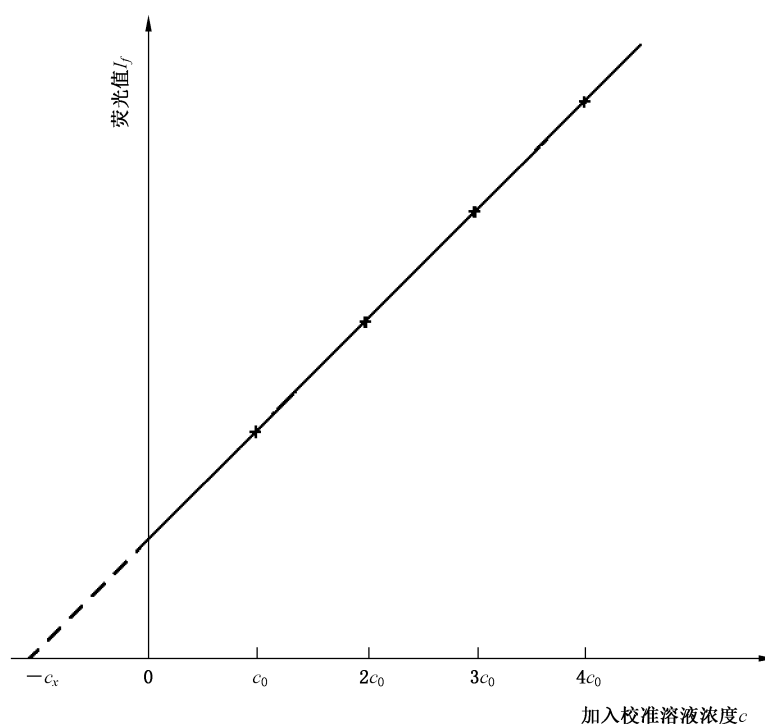


图 2 标准加入法校准曲线

9.6 质量控制

为确保分析结果的正确度，可在样品分析过程中添加质控样品。质控样品可采用与分析样品具有相同或相似基质的有证标准物质，将其在相同条件下进行平行分析，并将所得结果与已知浓度进行比较，以控制分析正确度。

9.7 进样系统清洗

分析完毕后，先用 5% 盐酸清洗进样系统 3 min ~ 5 min，再用水（见 6.2）冲洗进样系统 5 min ~

10 min,使仪器处于待机或关机状态。

10 结果报告

10.1 报告的基本信息

结果报告中可包括:委托单位信息、样品信息、仪器设备信息、环境条件、制样方法、检测方法(依据标准)、检测结果、检测人、校核人、批准人、检测日期等。必要和可行时可给出定量分析方法和结果的评价信息。

10.2 被测元素含量的计算

由 9.5 确定试样溶液中被测元素的浓度之后,按照分析方法的规定,计算出样品中该元素的含量,并以质量分数(mg/kg,μg/kg)或质量浓度(mg/L,μg/L)表示。含量计算公式如下:

$$X_1 = \frac{(c_x - c_0) \times V}{S \times 1\,000} \dots\dots\dots(1)$$

$$X_2 = \frac{(c_x - c_0) \times V \times 1\,000}{S \times 1\,000} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

X_1 ——样品中被测元素的含量,单位为毫克每千克(mg/kg)或毫克每升(mg/L);

X_2 ——样品中被测元素的含量,单位为微克每千克(μg/kg)或微克每升(μg/L);

c_x ——试样溶液中被测元素的浓度,单位为微克每升(μg/L);

c_0 ——空白溶液中被测元素的浓度,单位为微克每升(μg/L);

V ——试样溶液的体积,单位为毫升(mL);

S ——测量过程中所取用的样品的总量,单位为克(g)或毫升(mL)。

10.3 分析方法与检测结果的评定

分析方法用方法检出限、精密度和正确度来评定,其中用精密度和正确度来描述一种测量方法的准确度,检测结果一般用测量不确定度评定。

10.3.1 方法检出限

方法检出限一般是采用样品独立全流程空白溶液连续 11 次测定值的 3 倍标准偏差所获得的分析物浓度或质量。

10.3.2 精密度

精密度反映了偶然误差的分布,而与真值或规定值无关。通常用标准偏差 SD 或相对标准偏差 RSD 来表示。精密度与被测组分浓度有关,报告精密度时应指明测量精密度时所用被测元素的浓度,同时,也要标明测量次数。对于同一实验室室内重复性精密度可在同一台仪器相同测定条件下,由同一人进行多次测定的情况下,确定相对标准偏差。

$$SD = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \dots\dots\dots(3)$$

$$RSD = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100\% \dots\dots\dots(4)$$

式中:

x_i ——第 i 次测量值;

n ——测量次数；
 \bar{x} —— n 次测量平均值。

10.3.3 正确度

正确度反映了与真值的系统误差,用绝对误差或相对误差表示。在实际工作中,可用标准物质或标准方法进行对照试验,计算误差;或加入被测定组分的纯物质进行回收试验,计算回收率。当用回收试验来估计正确度时,以回收率 R 表征正确度。

$$R = \frac{c_i - c_0}{c_a} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中:

c_i ——加入 c_a 后的测定值;
 c_0 ——初始测定值;
 c_a ——加入量。

10.3.4 测量不确定度评定

按 GB/T 27411 和 JJF 1059.1 中的评定方法和原则进行分析结果测量不确定度的必要评定与表示。如需要,测量不确定度可与结果连在一起表示。表示形式可以写成:

结果: $X \pm U$ (单位), $k=2$ 。

其中 X 为被测元素含量, U 为扩展不确定度, k 为包含因子,通常取 2。

11 安全注意事项

- 11.1 实验室人员必须认真遵守实验室操作规范、仪器使用规范,熟练掌握实验与仪器操作过程。
- 11.2 遵守化学品使用规范。
- 11.3 应按高压钢瓶安全操作规定使用高压气体钢瓶。
- 11.4 仪器应有单独的地线,并符合安装要求。
- 11.5 注意用电安全。
- 11.6 实验中产生的废液应集中收集,并清楚做好标记贴上标签,按规定交由有资质的处置单位进行统一处理。

参 考 文 献

- [1] GB/T 4470—1998 火焰发射、原子吸收和原子荧光光谱分析法术语
- [2] GB/T 4842—2006 氩
- [3] GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法
- [4] GB/T 13966—2013 分析仪器术语
- [5] GB/T 14666—2003 分析化学术语
- [6] GB/T 15337—2008 原子吸收光谱分析法通则
- [7] GB/T 21191—2007 原子荧光光谱仪
- [8] GB/T 27411—2012 检测实验室中常用不确定度评定方法与表示
- [9] JJG 939—2009 原子荧光光度计检定规程
- [10] JJF 1059.1—2012 测量不确定度评定与表示
- [11] 刘明钟, 汤志勇, 刘霁欣 等. 原子荧光光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [12] 邓勃. 应用原子吸收与原子荧光光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [13] 倪晓丽. 化学分析测量不确定度评定指南[M]. 北京: 中国计量出版社, 2008.

