

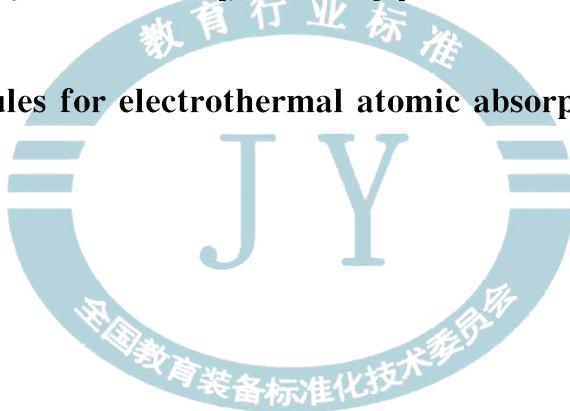


中华人民共和国教育行业标准

JY/T 0565—2020
代替 JY/T 023—1996

电热原子吸收光谱分析方法通则

General rules for electrothermal atomic absorption 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 测试环境要求	2
6 试剂和材料	3
7 仪器	3
8 样品	4
9 定量分析	5
10 结果报告	8
11 安全使用注意事项	10





前　　言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 JY/T 023—1996《石墨炉原子吸收分光光度方法通则》，与 JY/T 023—1996 相比，除编辑性修改外，本标准主要技术变化如下：

- 标准名称修改为《电热原子吸收光谱分析方法通则》；
- 修改了标准的适用范围（见第 1 章，1996 年版的第 1 章）；
- 增加了规范性引用文件（见第 2 章）；
- 增加了与本标准相关的术语和定义（见第 3 章）；
- “方法原理”修改为“分析方法原理”，修改了方法原理（见第 4 章，1996 年版的第 3 章）；
- 增加了测试环境要求（见第 5 章）；
- 增加了试剂和材料的内容（见第 6 章，1996 年版的第 4 章）；
- 修改了“仪器”部分的相关内容（见第 7 章，1996 年版的第 5 章）；
- 修改了“样品”部分的相关内容；增加了“样品的保存”（见 8.1）、“取样”（见 8.2）和“样品的制备”（见 8.3）（见第 8 章，1996 年版的第 6 章）；
- “分析步骤”修改为“定量分析”，并加以完善；增加了“质量控制”（见第 9 章，1996 年版的第 7 章）；
- 增加了结果报告，增加了结果报告的基本信息（见 10.1），修改了分析结果的表述（见 10.2，10.3），增加了“测量不确定度的评定”（见 10.3.4）（见第 10 章，1996 年版的第 8 章）；
- 完善了安全使用注意事项（见第 11 章，1996 年版的第 9 章）。

本标准与 GB/T 15337—2008 相比，本标准适用于所有电热原子吸收光谱仪而不仅限于石墨炉原子吸收光谱仪，分析方法原理、样品和定量分析更加全面。

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：四川大学、东北师范大学、南京大学。

本标准主要起草人：侯贤灯、吴曦、程光磊、蒋小明、王爱霞、龚惠娟。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- JY/T 023—1996。



电热原子吸收光谱分析方法通则

1 范围

本标准规定了电热原子吸收光谱分析方法原理、测试环境要求、试剂和材料、仪器、样品、定量分析、结果报告和安全使用注意事项。

本标准适用于利用电热原子吸收光谱仪对样品中化学元素进行定量分析。

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 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备

GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB/T 4842—2006 氩

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8979—2008 纯氮、高纯氮和超纯氮

GB/T 13966—2013 分析仪器术语

GB/T 15337—2008 原子吸收光谱分析法通则

GB/T 27411—2012 检测实验室中常用不确定度评定方法与表示

JJF 1059.1—2012 测量不确定度评定与表示

3 术语和定义

GB/T 4470—1998、GB/T 13966—2013、GB/T 15337—2008 和 GB/T 27411—2012 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

原子吸收光谱分析法 atomic absorption spectrometry; AAS

基于测量待测元素的基态自由原子对光源特征电磁辐射的吸收强度，以测量该元素含量的分析方法。

3.2

电热原子吸收光谱分析法 electrothermal atomic absorption spectrometry; ETAAS

利用电加热方式将试样中待测元素转化为原子蒸气，通过测量蒸气中该元素的基态自由原子对特征电磁辐射的吸收，以确定其含量的分析方法。

3.3

化学改进剂 chemical modifier

在 ETAAS 分析的样品溶液中，加入某种化学试剂以提高待测元素的稳定性或增加样品基体的挥发性，从而可以通过提高灰化温度而消除/减小基体干扰或改善原子化过程。加入的这种化学试剂(或多种)统称为化学改进剂。

3.4

化学蒸气发生 chemical vapor generation; CVG

将难挥发的元素通过化学作用生成其易挥发的物质(分子或冷原子蒸气形式)。

验室温度应控制在 $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 湿度 $\leqslant 75\%$ 。

6 试剂和材料

6.1 水

进行微量分析时, 测试用水应符合 GB/T 6682—2008 中二级水规格; 进行痕量分析时, 测试用水应符合 GB/T 6682—2008 中一级水规格。

6.2 气体

常用氩气(或氮气)作为测试过程中的保护气, 保护气应不含有待测元素。使用氩气应符合 GB/T 4842—2006 中高纯氩气的规格; 使用氮气应符合 GB/T 8979—2008 中高纯氮的规格。

6.3 常用试剂

无机酸是常用试剂, 应注意其中杂质元素的影响。进行痕量分析时, 无机酸和其他试剂应使用优级纯或优级纯以上规格, 必要时可进行提纯处理。必要时, 其他常用制剂可按 GB/T 603 制备。

6.4 标准溶液

6.4.1 标准储备溶液

可使用有证标准储备溶液(通常为 $1\,000\text{ }\mu\text{g/mL}$ 或 $100\text{ }\mu\text{g/mL}$)。

标准储备溶液也可用高纯度的金属(纯度大于或等于 99.95%)、氧化物或盐类(基准物质或高纯试剂)按 GB/T 602 配制。

6.4.2 标准系列溶液

将标准储备溶液(6.4.1)稀释成不同浓度的标准系列溶液, 最终溶液中一般应含体积分数为 0.1%~2% 的无机酸, 酸浓度应与试样的酸浓度一致。

7 仪器

7.1 仪器的主要部件

电热原子吸收光谱仪主要由进样系统、光源、电热原子化器、光学系统、检测器、背景校正系统、控制与数据采集处理系统等主要部件组成。

7.1.1 进样系统

电热原子吸收光谱仪一般采用微量进样, 进样的误差对测试结果的精密度影响较大, 所以一般采用自动进样装置; 手动进样精密度较差。氢化物发生等化学蒸气发生和悬浮液进样(甚至固体直接进样)也可作为电热原子吸收光谱仪的进样方式。

7.1.2 光源

光源在一定条件下稳定地发射出被测元素的特征辐射。光源通常是空心阴极灯或无极放电灯(锐线辐射), 也可以是激光以及配有高分辨率分光系统的连续光源。

7.1.3 电热原子化系统

通过精确控制电热原子化器的电流、电压等参数, 把电热原子化器加热到原子化过程各阶段所需温

度,将试样溶液干燥、灰化,最后使待测元素形成基态原子(即原子化)。电热原子化器常用石墨、金属钨等耐熔材料制成。

7.1.4 光学系统

一般由入射狭缝、准光镜、分光系统等组成。从光源发射的电磁辐射中分离出测量待测元素所需的电磁辐射。分光系统能将不同波长复合而成的光,按照波长依次展开获得光谱。光谱仪中常见的分光元件主要是光栅。

7.1.5 检测器

用于光电转换的电子装置,由光电转换器件将光强度转换成电信号,再积分放大后,通过输出装置给出对应波长的信号强度等信息。目前常用的有光电倍增管(photomultiplier tube,PMT)和电荷耦合器件(charge coupled device,CCD)等。

7.1.6 背景校正系统

一般采用连续光源(例如:氘灯)、塞曼效应、自吸效应或邻近吸收线等背景校正技术。

7.1.7 控制与数据采集处理系统

主要由计算机、控制硬件、软件组成,实现对仪器的各种参数调节和控制操作,以及数据信号的采集和处理等。

7.2 仪器性能要求

波长示值误差、波长重复性、光谱通带宽度偏差、检出限、精密度以及背景校正能力等仪器性能指标应满足实际测试工作要求。电热原子吸收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。

8 样品

8.1 样品的保存

在样品、试样或试料的保存过程中,要采取必要的措施,防止其特性发生变化。例如:易挥发性样品,应密封冷藏保存;光敏样品要避光保存;容易发生水解的样品,应酸化后保存。

8.2 取样

供分析用的样品,应按取样代表性的要求进行取样,取样时应避免玷污以及考虑是否受光照等影响。测量某些痕量元素时应当选择适当材质的器具。当样品允许时,一般应取2~3份平行样。取样量的大小应根据分析方法的灵敏度、精密度以及对分析结果的精确度要求确定。

8.3 样品的制备

样品制备过程应避免玷污及损失。

8.3.1 液体样品

液体样品一般分为直接测定、适当稀释或浓缩和消解处理后再进行测定三类:

——直接分析。一般待测组分含量在校准曲线线性范围内、基体简单的澄清无机溶液样品可直接进样,或酸化后直接进样测定;若含有悬浮物时,如地下水、自来水、地表水等,经0.45 μm水相滤

膜过滤后再进样测定。

——稀释或浓缩后测定。若样品中待测元素含量过高,超出线性范围,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当的方法进行浓缩富集后测定。

——消解处理后测定。测定含有机物或其他特殊介质或悬浮物液体样品中待测元素含量时,需将样品经湿法常压消解、湿法压力消解(例如:微波消解)或干法消解等方法处理后进行测定。

8.3.2 固体样品

测定固体样品中可溶态元素含量时,用一定体积的适当溶剂进行浸泡或提取处理后,浸泡液或提取液可参考液体样品(8.3.1)进行测定。

测定固体样品中待测元素总量时,一般需经湿法、微波或干法消解等方法预处理后进行测定。进行易挥发元素(例如:As、Hg 等)或痕量元素分析时,宜采用密闭消解。鉴于固体样品种类的多样性,应根据样品中待测元素和样品基体物质的特性选择合适的处理方法(可参考国家标准中类似样品的处理方法,并进行必要的实验条件优化)。必要时,根据样品分析的实际需要也可选用经过验证的固体直接进样方法或悬浮液进样方法。

8.3.3 气体样品

根据气体样品中待测元素及组分的特点,选用合适的吸收液或气体采样滤膜,对气体样品中的待测元素进行吸收或富集,对吸收液或滤膜进行处理后测定。

8.3.4 实验全程序空白

用实验全程序空白评价和扣除样品制备过程中可能的污染和背景影响。实验全程序空白的制备过程应与样品处理过程完全一致,相同试剂、相同体积、相同的处理条件和步骤。试样的测定结果应扣除对应的实验全程序空白。

9 定量分析

9.1 开机

按照仪器说明书和操作规程启动仪器。

9.2 测定条件选择

9.2.1 分析线

根据待测元素选择不受其他谱线干扰、吸光度适度的谱线作为分析线;进行痕量分析时,一般选用待测元素的共振吸收线作为分析线。

9.2.2 光源的电磁辐射强度

在仪器足够稳定的前提下,应选用信噪比最好的入射电磁辐射强度。例如:使用空心阴极灯锐线光源时,一般通过改变灯电流来选择。

9.2.3 光谱通带宽度

在痕量分析时,通常选择能获得最大吸光度的光谱通带宽度;当可能有光谱干扰时,则应选择较窄的光谱通带宽度。

9.2.4 吸光度读数范围

为减小吸光度测量误差,必要时可通过调节溶液的浓度、增大或缩小光程长度或扩展量程,将吸光度控制在0.1~0.5之间。

9.2.5 干燥温度(或电流)和时间

选择的干燥温度(或电流)和时间应能充分除去试样的溶剂,又能避免试样液滴飞溅。起始温度应略低于溶剂沸点的温度,最好用斜坡升温方式。干燥时间与干燥温度随试样的性质不同而有所不同,可以通过优化实验确定。

9.2.6 灰化温度(或电流)和时间

灰化的目的是使有机物分解或使基体中盐类挥发,以减轻或消除原子化时的背景吸收和元素间的相互干扰。在保证被测元素不损失的前提下,应尽量选择较高的灰化温度(或电流)。灰化温度(或电流)和灰化时间可由优化实验确定。当被测元素与基体挥发性接近时,可使用化学改进剂。

9.2.7 原子化温度(或电流)和时间

原子化的目的是使试样中待测元素充分原子化为基态自由原子。原子化温度(或电流)和时间可由优化实验确定。在保证待测元素能充分原子化的前提下,尽可能选用较低的原子化温度(或电流),以延长原子化器的使用寿命。

9.2.8 空烧温度(或电流)与时间

空烧的目的是除掉残留在原子化器中的被分析物,消除记忆效应。空烧温度(或电流)要高于原子化温度(或电流),空烧时间可由优化实验确定。

9.2.9 保护气的种类和流量

要求选用的保护气可保护原子化器不被氧化,不含有待测元素,常用氩气(或氮气)作为保护气(见6.2)。流量应根据试样的性质、待测元素的灵敏度及稳定性等通过优化实验来确定。

9.3 减小或消除干扰的方法

9.3.1 电离干扰

基态原子电离造成的干扰。可在试样中加入电离缓冲剂减小或消除电离干扰。

9.3.2 物理干扰

基于溶液黏度、密度等物理性质的差异引起的干扰。可使校准溶液与试样溶液的组成保持一致。在试样组成未知或无法匹配时,可采用标准加入法或稀释法来减小或消除物理干扰;也可采用内标法消除物理干扰和基体影响。

9.3.3 化学干扰

基于待测元素与共存组分发生化学反应引起的干扰,减小或消除化学干扰的方法主要有:

- a) 添加化学改进剂;
- b) 进行基体匹配;
- c) 加入过量的干扰元素,使干扰效应达到饱和点,以消除或减小干扰;
- d) 将待测元素与干扰组分进行化学分离。

9.3.4 光谱干扰

主要有谱线重叠和背景吸收干扰。

谱线重叠干扰是指待测元素与基体中干扰元素吸收谱线重叠引起的干扰。当存在光谱重叠干扰时，应尽量选择无干扰的谱线作为分析线或采用窄的光谱通带宽度以消除或减小干扰。

背景吸收干扰主要是由于气态分子吸收和固体微粒对光的折射与散射产生。可采用邻近非共振线校正背景,连续光源(例如氘灯)校正背景,塞曼效应校正背景,自吸效应校正背景等。

9.3.5 基体效应

基体效应通常是各种干扰的综合表现。减小或消除基体干扰的方法主要有：优化分析条件、稀释试样溶液、加入化学改进剂、基体匹配法、标准加入法和化学分离基体等方法。

9.4 定量方法

9.4.1 校准曲线法

在仪器最佳条件下,一般在实验当天配制五个或五个以上不同浓度的系列标准溶液,用溶剂空白作零点,按浓度从低到高依次测定其吸光度值,然后计算回归方程(绘制校准曲线),一般采用一元线性回归(有时根据标准溶液浓度和不同待测元素的特点也可采用非线性回归)。用峰高或峰面积法(推荐用峰面积法)测定试样溶液中待测元素的吸光度值,试样溶液中待测元素的浓度由公式(2)计算得出(在校准曲线上查得对应的浓度)。当试样溶液中待测元素浓度高于校准曲线线性范围时,应将样品稀释至校准曲线范围内重新测定。一般每个试样的吸光度应平行测量三次取平均值。试样中待测元素含量应扣除全程序空白值。

式中：

c_x ——试样溶液中待测元素质量浓度;

A ——试样溶液中待测元素吸光度；

a ——回归方程参数中的截距;

b ——回归方程参数中的斜率。

此方法适用于无基体干扰情况下的测定，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) 标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,可用 9.3.5 的方法减小或消除基体对测定的影响。

9.4.2 基体匹配法

配制五个或五个以上的含试样相同基体的系列标准溶液,按照校准曲线法测定出试样中待测元素的浓度。基体匹配法适用于试样基体成分已知,且基体成分对待测元素有干扰的定量分析。一般每个试样的吸光度应平行测量三次取平均值。

9.4.3 标准加入法

当缺少样品基体信息难以进行基体匹配,或样品的基体效应不能通过进一步稀释或难以进行基体分离来减小或消除时,可以使用标准加入法进行测定。分别吸取等量的试样溶液 n 份,一份不加标准溶液,其余 $n-1$ 份溶液分别按比例加入不同浓度标准溶液,溶液浓度通常分别为 $c_x, c_x + c_0, c_x + 2c_0 \dots c_x + (n-1)c_0$,在优化的仪器条件下,依次测定这 n 份溶液待测元素的吸光度值,以加入标准溶液浓度为横坐

标,相应的待测元素吸光度值为纵坐标绘制校准曲线,曲线反向延伸与浓度轴的交点的绝对值即为试样溶液中待测元素的浓度 c_x ,见图1。一般每个试样的吸光度应平行测量三次取平均值。可用校准曲线法单独测定全程序空白值,在计算样品中待测元素含量时予以扣除。

使用标准加入法时应注意:

- a) 此方法只适用于浓度与吸光度呈线性的区域;
- b) 应采用不少于4点来绘制外推关系曲线,同时首次加入标准溶液浓度值应和试样溶液浓度值大致相同,即 $c_x \approx c_0$;
- c) 如有背景吸收,应扣除背景吸收(一般通过软件控制直接完成;如仪器没有背景校正系统,可利用邻近吸收线,单独测出背景吸收后扣除)。

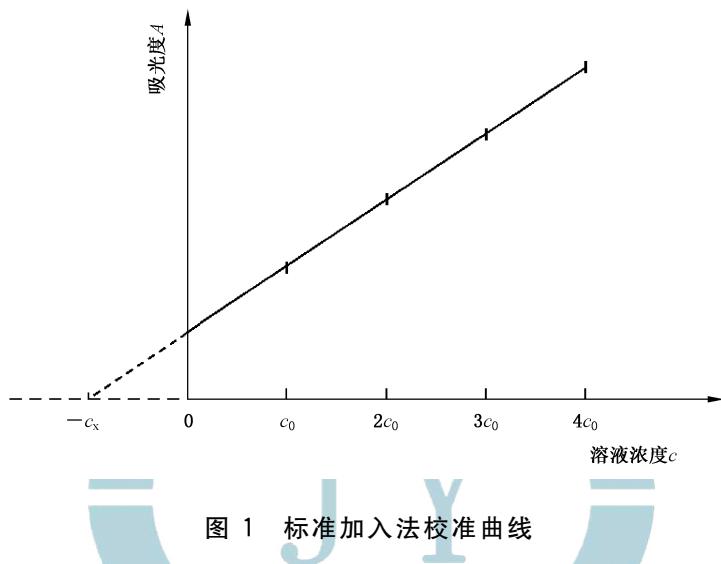


图 1 标准加入法校准曲线

9.5 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。质控样品可采用与样品具有相同或相似基质的标准参考物质(Certified Reference Materials, CRM),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,以评定分析结果的正确度。

9.6 测试完毕

测试完毕后,应按照仪器说明书规定,进行进样系统和原子化器的清洗,然后关闭仪器、气体和电源。

10 结果报告

10.1 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 分析结果的表述

由9.4确定的试样溶液中待测元素的浓度之后,可根据不同分析方法计算出样品中该元素的含量(非单次测定时,应为多次测定结果的平均值)并以质量分数(%, mg/kg, $\mu\text{g/g}$)或质量浓度(mg/L, $\mu\text{g/L}$, $\mu\text{g/mL}$)等表示。

例如：试样溶液中元素 x 的含量，一般用 x 的质量浓度 ρ_x （可按公式（3）计算得出）表示；样品中元素 x 的质量分数 ω_x （可按公式（4）计算得出）表示。常用的单位分别是毫克每升（mg/L）、微克每克（ $\mu\text{g/g}$ ）及相应的倍数单位或分数单位（倍数单位的选取，一般应使量的数值处于 0.1~1 000 之间）。

式中：

ρ_x ——试样溶液中待测元素 x 的质量浓度, 常用的单位为毫克每升(mg/L);

c_x ——稀释后用于测定的溶液中待测元素 x 的质量浓度, 常用的单位为毫克每升(mg/L);

D ——试样溶液稀释倍数；

c_{Blk} ——全程序空白溶液中待测元素 x 的质量浓度,常用的单位为毫克每升(mg/L);

V_x ——试样溶液的体积, 常用的单位为毫升(mL);

m_s ——样品的取样量,常用的单位为克(g);

ω_x ——试样中待测元素 x 的质量分数, 常用的单位为微克每克($\mu\text{g/g}$)。

10.3 分析方法与测量结果的评价

分析方法用方法检出限、精密度和准确度(正确度与精密度)来评定,测量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 倍标准偏差所获得对应的分析物浓度或质量。

10.3.2 精密度

精密度通常用多次重复测量同一量时的标准偏差 SD(可按公式(5)计算出)或相对标准偏差 RSD(可按公式(6)计算出)来表示。精密度与浓度有关,报告精密度时应指明获得该精密度的被测元素的浓度。同时,也要标明在相同实验条件下重复测量次数(n =测量次数)。

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 准确度(正确度和精密度)

用“正确度”和“精密度”两个术语来描述一种测量方法的准确度。精密度反映了偶然误差的分布,而与真值或规定值无关;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,可用标准参考物质或标准分析方法进行对照试验,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 R ,并按公式(7)计算。

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 测量不确定度的评定

按 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。

11 安全使用注意事项

- 11.1 应按高压钢瓶安全操作规定使用高压氩气或氮气钢瓶。
- 11.2 仪器室排风良好，原子化器产生的废气或者有毒蒸气应及时排除。
- 11.3 仪器应有单独的地线，并符合安装要求。
- 11.4 注意用电、用水安全。
- 11.5 实验中产生的废液应按规定收集和统一处理。

