

附件：原子荧光光谱法公示稿（第一次）

原子荧光光谱法

原子荧光光谱法是基于蒸气相中待测元素的基态原子吸收光源辐射后，激发出具有荧光的特征谱线，根据荧光强度进行定量分析的一种仪器分析方法。一般通过比较对照品溶液和供试品溶液中待测元素的荧光强度，计算供试品中该元素的含量。

本法适用于可形成氢化物、原子蒸气态或挥发性化合物的元素，如砷、汞、硒、锡、铅、铋、镉、锗、铈、碲、锌等元素的微量至痕量检测。

对仪器的一般要求

所用仪器为化学蒸气发生—原子荧光光度计，其基本结构由激发光源、原子化器、蒸气发生系统、光学系统和检测系统等部分组成。

1. 激发光源 空心阴极灯。

2. 原子化器 原子化器可将供试品中的待测元素经过蒸气发生系统生成的气态物质（一般为氢化物）转化为基态原子。作为原子荧光光度计中的关键部件，是直接影响仪器分析灵敏度的重要因素，目前均采用氩氢火焰石英炉作为原子化器，主要有低温和高温石英炉两种类型，低温原子化器是仪器中最常用的类型，适用于元素的微量到痕量分析。

3. 蒸气发生系统 蒸气发生系统是一种将样品在硼氢化物—酸反应体系中产生的气态氢化物与氢气导入原子化器的装置，主要由进样装置和气液分离器两部分组成。目前主流的蒸气发生系统分为蠕动泵断续流动、注射泵采样—断续流动、双注射泵顺序注射、双柱塞泵和单注射泵顺序注射等多种方式。以注射泵采样—断续流动法为例，该装置由注射泵、蠕动泵、流路切换阀和气液分离器四部分组成，通过采样注射泵准确吸取定量样品，利用载液推动样品与还原剂混合反应，产生的气态氢化物与氢气，通过气液分离器由载气导入到原子化器中原子化。测定不同元素所使用的反应试剂类型、浓度等可参照附表。

4. 光学系统 光学系统的功能是通过特定的光路结构将产生的荧光汇

27 聚到检测器进行检测，目前已研发出双通道和多通道仪器，可以满足多元素
28 测定的需求。

29 **5. 检测系统** 检测器是仪器接收系统的核心部分，通常使用的检测器是
30 光电倍增管，可将分析产生的荧光信号转换为电信号，目前最常用的日盲光
31 电倍增管可检测的波长范围为 160~320nm。

32 **干扰和校正**

33 原子荧光光谱法测定的干扰大致可分为两类：一类是光谱干扰，主要包
34 括散射光干扰和谱线重叠干扰，这些干扰在仪器设计时应设法予以克服；另
35 一类是非光谱干扰，主要包括氢化物生成、传输过程中的干扰和记忆效应等，
36 可采用优化仪器参数、加入络合剂、分离富集目标元素、低温原子化技术和标
37 准加入等方法消除干扰。

38 **供试品溶液的制备**

39 **固体样品** 应根据样品基质类型选用合适的消解方法，主要有湿式消解
40 法、干灰化法、干湿消解法、微波消解法等。湿式消解法主要用于生物样品处
41 理，用单一或混合的氧化性较强的酸作氧化剂，使样品中的有机质在加热条
42 件下转化为离子态存在于消化液中。干灰化法是利用高温除去样品中的有机
43 质，剩余的灰分用酸溶解，作为样品待测溶液，大多数金属元素含量分析均适
44 用此方法。干湿消解法是将前二者有机结合，即先通过低温炭化使部分有机
45 物质分解后再加入强酸消化，可缩短处理时间，减少环境污染。微波消解法
46 是目前原子荧光光谱法样品前处理最常用的方法，其优点是所需试剂少，消解
47 效率高，试剂空白值低，样品制备污染小以及待测元素挥发损失少等。

48 **液体样品** 可根据样品基质、有机物含量和待测元素含量等情况，选用
49 直接分析、稀释或浓缩后分析、消解处理后分析等不同的制备方式。

50 供试品微波消解的常用试剂一般是酸类，包括硝酸、盐酸、硫酸，以及一
51 定比例的混合酸，也可加入少量的过氧化氢，可参照附表。其中硝酸引起的干
52 扰最小，是供试品制备的首选酸。因部分元素的氢化物发生条件对酸度要求
53 十分严格，故消解完成后，一般应进行赶酸，尽可能控制准确酸度，并根据测
54 定元素类型，加入对应的还原剂、载液和其他能保证氢化物发生效率最大化
55 的试液。供试品溶液制备时应同时制备空白溶液，以减少实验误差。

56 测定法

57 **第一法（单点法）** 在相同条件下制备供试品溶液、对照品溶液和空白溶
58 液，并分别加入测定不同元素时所需的预处理试剂，分别测定 3 次供试品溶
59 液和对照品溶液的荧光强度，记录读数，取平均值。根据以下公式求得待测元
60 素浓度：

$$61 \quad c_X = c_R (F_X / F_R)$$

62 式中 c_X 为供试品溶液的浓度； c_R 为对照品溶液的浓度； F_X 为供试品溶液
63 的荧光强度； F_R 为对照品溶液的荧光强度。

64 **第二法（标准曲线法）** 在仪器推荐的浓度范围内，除另有规定外，制备
65 含待测元素不同浓度的对照品溶液至少 5 份，浓度依次递增，并分别加入测
66 定不同元素时所需的预处理试剂，同时以相应试剂制备空白溶液。依次测定
67 空白溶液和各浓度对照品溶液的荧光强度，记录读数。以每一浓度 3 次荧光
68 强度读数的平均值为纵坐标、相应浓度为横坐标，绘制标准曲线，相关系数
69 (r) 应不低于 0.99。在相同条件下制备供试品溶液，使待测元素的估计浓度
70 在标准曲线浓度范围内，测定荧光强度，取 3 次读数的平均值，从标准曲线
71 上得到相应的浓度，计算被测元素含量。绘制标准曲线时，一般采用线性回
72 归，也可采用非线性拟合方法回归。

73 **第三法（标准加入法）** 取同体积按各品种项下规定制备的供试品溶液 4
74 份，分别置 4 个同体积的量瓶中，除第 1 个量瓶外，其他 3 个量瓶分别精密
75 加入不同浓度的待测元素对照品溶液，分别用合适的溶剂稀释至刻度，摇匀，
76 制成系列待测溶液。在选定的分析条件下分别测定荧光强度，记录读数。以荧
77 光强度的读数为纵坐标，待测元素加入量为横坐标，绘制标准曲线，相关系数
78 (r) 应不低于 0.99，将标准曲线延长交于横坐标，交点与原点的距离即为供
79 试品溶液取用量中待测元素的浓度，再以此计算供试品中待测元素的含量。

80 检测限及定量限

81 在最佳实验条件下，测定不少于 7 份的空白样品溶液，以连续测定空白
82 样品溶液响应值的 3 倍标准偏差（3SD）所对应的待测元素浓度作为检测限；
83 以连续测定空白样品溶液响应值的 10 倍标准偏差（10SD）所对应的待测元素
84 浓度作为定量限。

85 【附注】

86 推荐的消解方式

类型	消解液的选择	用途
简单基质	HNO ₃	硝酸在微波能下有很理想的反应能力，是使用频率最高的强氧化剂，可用于绝大部分药物的基质破坏
复杂基质	HNO ₃ +H ₂ O ₂	对于高蛋白、高脂肪含量的样品，可适当加入双氧水，增加氧化能力
	混合酸（HNO ₃ +其他酸）	当单一酸不能完全消解样品时，可采用两种或多种混合酸按一定比例加入，多用于矿物类药物的消解

87

88 推荐的仪器条件参数

仪器条件	可调节范围	As	Hg	Cd	Pb
原子化器高度 (mm)	8~12	8~12	10~12	8~12	8~12
负高压 (V)	220~300	280~300	280~300	260~300	270~300
灯电流 (mA)	30~100	40~80	30	40~80	40~80
载气流量 (ml/min)	300~600	300	400	300	300
屏蔽气流量 (ml/min)	600~1100	700~800	800~1000	700~800	700~800

89 注：可根据灵敏度调整负高压、灯电流等条件；根据峰形调整读数、延迟时间。

90

91 推荐的预处理方式

元素	预处理试剂	类型	作用
砷 (As)	5%硫脲—5%抗坏血酸溶液	还原剂 掩蔽剂	将五价砷还原为三价砷
汞 (Hg)	汞采用冷原子法测量，无需原子化；故样品无需加特定的预处理试剂，与砷元素同测时处理方法保持一致即可		
硒 (Se)	6mol/L 盐酸溶液	还原剂	六价硒蒸气发生效率为零，故需将消解好的样品加入较高浓度的盐酸溶液中加热使其还原为四价硒
锡 (Sn)	5%硫脲—5%抗坏血酸溶液	掩蔽剂	硒形成氢化物酸度范围窄，应严格控制溶液酸度

铅 (Pb)	2%铁氰化钾	增敏剂	可以和 Pb 生成水溶性络合物，提高蒸气发生效率
铋 (Bi)	铋在酸性条件下主要以三价铋稳定存在，无需预处理试剂；若铜离子等干扰离子较为严重时，可采用 1% 硫脲—1% 抗坏血酸溶液作为掩蔽剂		
镉 (Cd)	2% 硫脲+1mg/L Co ²⁺	增敏剂	硫脲可以和 Cd 生成水溶性络合物；Co ²⁺ 起增敏作用，提高蒸气发生效率
锗 (Ge)	20% 磷酸溶液	掩蔽剂	磷酸不仅利于锗的氢化物发生，还可消除金属离子的干扰
锑 (Sb)	5% 硫脲—5% 抗坏血酸溶液	还原剂 掩蔽剂	将五价锑还原为三价锑，还可消除金属离子的干扰
碲 (Te)	碲与硒性质相似，前处理方法相同		
锌 (Zn)	镍离子、钴离子或邻二氮菲	增敏剂	锌形成氢化物酸度范围窄，应严格控制溶液酸度

92 注：可根据不同品种需求，参考此表对预处理试剂进行适当调整。

起草单位：中国食品药品检定研究院

联系电话：010-67095626

复核单位：四川省药品检验研究院、广州市药品检验所、泰州市药品检验院

参与单位：中国食品药品检定研究院、四川省药品检验研究院、广州市药品检验所、泰州市药品检验院

原子荧光光谱法起草说明

一、结构框架

本草案主要包括五部分内容,分别为“对仪器的一般要求”、“干扰和校正”、“供试品溶液的制备”、“测定法”和“检测限及定量限”。本草案对于中药材、中成药、化学药品及辅料中部分重金属元素的限度检查及含量测定均有适用性。

二、主要内容

(一) 仪器一般要求

激发光源是原子荧光光谱仪的重要组成部分,研制成功的有金属蒸气放电灯、无极放电灯、空心阴极灯、ICP和激光等多种激发光源。空心阴极灯是目前国内外在原子荧光光谱仪中应用最广泛的辐射光源,故本草案选用最常见的空心阴极灯作为激发光源。

低温原子化器目前已在商品仪器中广泛应用。注射泵采样—断续流动法是目前仪器中主流的蒸气发生系统。光学系统和检测系统是原子荧光仪中传递光和转换光的两个部件,是仪器接收系统的核心部分,通过光学、电路系统以及光电倍增管将光强度转换为具有线性关系的电强度。

(二) 干扰和校正

干扰主要分为光谱和非光谱干扰。光谱干扰实际应用中较少;非光谱干扰里的氢化物生成过程中的干扰可以依靠前处理加入掩蔽剂和增敏剂或采用标准加入法校正;传输过程中的干扰和记忆效应通过优化仪器参数,比如控制气流速度等方法来解决。

(三) 供试品溶液的制备

采用微波消解仪对样品进行消解,若无微波消解的条件时,可根据自身样品的基质判断是否适用湿式或干湿消解法。

(四) 测定法

本标准采用了单点法、标准曲线法和标准加入法三种方法。标准曲线法和标准加入法参考了《中国药典》通则0406原子吸收分光光度法的测定方法。当样品组成复杂且待测元素含量又较低时,优先选取标准加入法,可在一定程度上消除基质和干扰元素的影响。除上述情况外,一般建议选用标准曲线

法作为原子荧光法的首选测定方法，适用于大量及多种样品的分析。

(五) 检测限及定量限

本部分内容同《中国药典》通则 0412 电感耦合等离子体质谱法的检测限与定量限，即采用基于响应值标准偏差和标准曲线斜率法，通过计算获得的检测限及定量限数据需用含量相近的样品进行验证，并附测定图谱。

公示稿