



中华人民共和国国家计量检定规程

JJG 694—1990

原子吸收分光光度计

Atomic Absorption Spectrophotometer

1990 - 06 - 28 发布

1990 - 11 - 01 实施

国家技术监督局 发布

原子吸收分光光度计检定规程

Verification Regulation for Atomic
Absorption Spectrophotometer

JJG 694—1990

本检定规程经国家技术监督局于 1990 年 06 月 28 日批准，并自 1990 年 11 月 01 日起施行。

归口单位：国家标准物质研究中心

起草单位：国家标准物质研究中心

本规程技术条文由起草单位负责解释

本规程主要起草人：

张燧煌 （国家标准物质研究中心）

参加起草人：

王 萱 （国家标准物质研究中心）

目 录

一 概述	(1)
二 技术要求	(1)
三 检定条件	(2)
四 检定项目和检定方法	(3)
五 检定结果处理和检定周期	(6)
附录 1 检定记录格式	(7)
附录 2 检定证书和检定结果通知书 (背面) 格式	(10)
附录 3 线性回归法求工作曲线	(11)
附录 4 检定用空心阴极灯稳定性 (暂行) 检测方法	(12)

原子吸收分光光度计检定规程

本规程适用于新制造、使用中和修理后的单、双光束原子吸收分光光度计（以下简称仪器）的检定。

一 概 述

原子吸收分光光度计是根据被测元素的基态原子对特征辐射的吸收程度进行定量分析的仪器。其测量原理是基于光吸收定律：

$$A = -\lg \frac{I}{I_0} = -\lg T = KCL \quad (1)$$

式中： A ——吸光度（其单位为 A ）；

I_0 ——入射光强度；

I ——透射光强度；

T ——透射比；

K ——吸光系数；

C ——样品中被测元素的浓度；

L ——光通过原子化器的光程。

仪器的主要结构方框图如下：



按光束形式可将仪器分为单光束型及双光束型；原子化器可分为火焰原子化器及无火焰（石墨炉）原子化器等。

二 技 术 要 求

1 外观与初步检查

1.1 仪器应有下列标志：仪器名称、型号、制造厂名、出厂编号与出厂日期等。

1.2 仪器及附件的所有紧固件均应紧固良好；连接件应连接良好；运动部位应运动灵活、平稳；气路系统应可靠密封，不得泄漏。

1.3 仪器的各旋钮及功能键应能正常工作；由计算机控制或带微机的仪器，当由键盘输入指令时，各相应的功能应正常。

2 波长示值误差与重复性

波长示值误差不大于 $\pm 0.5 \text{ nm}$ ，波长重复性优于 0.3 nm 。

3 分辨率

仪器光谱带宽为 0.2 nm 时, 应可分辨锰 279.5 nm 和 279.8 nm 双线。

4 基线稳定性

30 min 内静态基线和点火基线的稳定性应不大于表 1 所列指标。

表 1 基线稳定性

A

项 目		新 制 造	使用中和修理后
静态基线	最大零漂	± 0.005	± 0.006
	最大瞬时噪声	0.005	0.006
点火基线	最大零漂	± 0.006	± 0.008
	最大瞬时噪声	0.006	0.008

5 边缘能量

在仪器边缘波长处, 应能对砷 193.7 nm, 铯 852.1 nm 谱线进行测定, 其瞬时噪声应小于 0.03 A。

6 火焰法测定铜的检出限 ($C_{L(K=3)}$) 和精密度 (RSD)

新制造仪器应分别不大于 0.008 $\mu\text{g/ml}$ 和 1%; 使用中和修理后的仪器应分别不大于 0.02 $\mu\text{g/ml}$ 和 1.5%。

7 石墨炉法测定镉的检出限 ($Q_{L(K=3)}$), 特征量 (C.M.) 和精密度 (RSD)

新制造仪器应分别不大于 2 pg, 1 pg 和 5%; 使用中和修理后的仪器分别不大于 4 pg, 2 pg 和 7%。

8 样品溶液吸喷量和表观雾化率

吸喷量应不小于 3 ml/min; 雾化率应不小于 8%。

9 背景校正能力

在背景衰减信号约为 1 A 时, 校正后的信号应不大于该值的 $\frac{1}{30}$ 。

10 绝缘电阻

仪器的绝缘电阻应不小于 20 M Ω 。

11 新制造仪器必须全面进行第 1~10 条的检定; 使用中和修理后的仪器原则上进行第 2~7 条及第 9 条的检定, 必要时增加第 8 条的检定。

三 检 定 条 件

12 环境条件

仪器应安放在无剧烈震动, 无腐蚀性气体, 通风良好的实验室内, 附近应无强电磁场干扰, 仪器上方应有排风系统。室温应为 5~35 $^{\circ}\text{C}$, 相对湿度不大于 80%, 仪器供电电压为 (220 $\pm$ 22)V, 频率为 (50 $\pm$ 1) Hz。

13 检定设备

13.1 空心阴极灯: Hg, Cu, Mn, Cd, As, Cs 等, 其起辉性能及稳定性等经检查合格。

13.2 标准溶液：该溶液必须是国家计量行政部门批准颁布并具有相应标准物质《制造计量器具许可证》的单位提供的标准物质，其浓度和不确定度列于表 2。

表 2 标准溶液的浓度及其不确定度

溶液名称	浓 度	不确定度
空白	0.5 mol/l HNO_3	
铜	0.50 1.00 $\mu\text{g/ml}$ 3.00 5.00*	1%
镉	0.50 1.00 ng/ml 3.00 5.00*	3%
氯化钠	5.0 mg/ml	3%
* 供必要时选用。		

13.3 微量移液管：10, 20, 30 μl 。

13.4 秒表：最小分度 1 s。

13.5 量筒：容量 10 ml，最小分度 0.2 ml。

13.6 500 V 兆欧表。

13.7 光衰减相当于 1 A 的衰减器。

13.8 去离子水：电导率不大于 0.1 $\mu\text{S/cm}$ 。

四 检定项目和检定方法

14 外观与初步检查

仪器外观与初步检查应符合第 1 条规定。

15 波长示值误差与重复性检定

15.1 波长的测量

15.1.1 按空心阴极灯上规定的工作电流，将汞灯点亮，待其稳定后，在光谱带宽 0.2 nm 条件下，从下列汞、氖谱线 253.7；365.0；435.8；546.1；640.2；724.5 和 871.6 nm 中按均匀分布原则，选取三至五条逐一作三次单向（从短波向长波方向）测量，以给出最大能量的波长示值作为测量值，然后按 15.2 款的方法计算波长示值误差与重复性。

15.1.2 对于自动设定波长的仪器，可从打印出的谱线轮廓图或显示屏上读出波长的测量值。

15.2 波长示值误差与重复性的计算

15.2.1 波长示值误差 ($\Delta\lambda$) 按下式计算:

$$\Delta\lambda = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \lambda_i - \lambda_r \quad (2)$$

式中: λ_r ——汞、氦谱线的波长标准值;

λ_i ——汞、氦谱线的波长测量值。

15.2.2 波长重复性 (δ_λ) 按下式计算:

$$\delta_\lambda = \lambda_{\max} - \lambda_{\min} \quad (3)$$

式中: $\lambda_{\max}$ ——某谱线三次波长测量值中的最大值;

$\lambda_{\min}$ ——某谱线三次波长测量值中的最小值。

16 分辨率检定

点亮锰灯, 待其稳定后, 光谱带宽 0.2 nm, 调节光电倍增管高压, 使 279.5 nm 谱线的能量为 100, 然后扫描测量锰双线, 此时应能明显分辨出 279.5 和 279.8 nm 两条谱线, 且两线间峰谷能量应不超过 40%。

17 基线稳定性检定

17.1 静态基线稳定性, 光谱带宽 0.2 nm, 量程扩展 10 倍, 点亮铜灯, 在原子化器未工作的状态下, 按以下步骤测量:

17.1.1 单光束仪器与铜灯同时预热 30 min, 用“瞬时”测量方式, 或时间常数不大于 0.5 s, 测定 324.7 nm 谱线的稳定性, 即为 30 min 内最大漂移量和瞬时噪声 (峰-峰值)。

17.1.2 双光束仪器预热 30 min, 铜灯预热 3 min, 再按 17.1.1 测定 30 min 内最大漂移量和瞬时噪声 (峰-峰值)。

17.2 点火基线稳定性, 按测铜的最佳条件, 点燃乙炔/空气火焰, 吸喷去离子水, 10 min 后在吸喷去离子水的状况下, 重复 17.1 的测量, 30 min 内最大漂移量和瞬时噪声应符合第 4 条的要求。

18 边缘能量检定

点亮砷和铯灯, 待其稳定后, 在光谱带宽为 0.2 nm, 响应时间不大于 1.5 s 的条件下 (使用中和修理后的仪器可用生产厂推荐的条件) 对 As 193.7 nm 和 Cs 852.1 nm 谱线进行 18.1 和 18.2 款 (或 18.3 款) 的测量。

18.1 两谱线的峰值能量应该可以调到 100%, 且背景值/峰值应不大于 2%。

18.2 测量谱线的瞬时噪声, 5 min 内最大瞬时噪声 (峰-峰值) 应不大于 0.03 A。

18.3 两谱线调到能量为 100% 时, 光电倍增管的高压不超过 650 V, 使用中和修理后的仪器可放宽到最大高压值的 85%。

19 火焰原子化法测铜的检出限 ($C_{L(K=3)}$) 检定

19.1 将仪器各参数调至最佳工作状态, 用空白溶液调零, 分别对三种铜标准溶液进行三次重复测定, 取三次测定的平均值后, 按线性回归法求出工作曲线的斜率, 即为仪器测定铜的灵敏度 (S)。

$$S = dA/dC \quad [A/(\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1})] \quad (4)$$

19.2 在与 19.1 完全相同的条件下, 将标尺扩展 10 倍, 对空白溶液 (或浓度三倍于检

出限的溶液) 进行 11 次吸光度测量, 并求出其标准偏差 (s_A)。

19.3 按下式计算仪器测铜的检出限:

$$C_{L(K=3)} = 3s_A/S \quad (\mu\text{g/ml}) \quad (5)$$

20 火焰原子化法测铜的精密度检定

在进行第 19 条测定时, 选择系列标准溶液中的某一溶液, 使吸光度为 0.1~0.3 范围, 进行七次测定, 求出其相对标准偏差 (RSD), 即为仪器测铜的精密度。

21 石墨炉原子化法测镉的检出限 ($Q_{L(K=3)}$) 检定

21.1 将仪器各参数调至最佳工作状态, 分别对空白和三种镉标准溶液进行三次重复测定, 取三次测定的平均值后, 按线性回归法求出工作曲线斜率, 即为仪器测镉的灵敏度 (S)。

$$S = dA/dQ = dA/d(C \times V) \quad (\text{A/pg}) \quad (6)$$

式中: C ——溶液浓度, ng/ml ;

V ——取样体积, μl 。

21.2 在与 21.1 款完全相同的条件下, 对空白溶液进行 11 次吸光度测定, 并求出其标准偏差 (s_A)。

21.3 按下式计算仪器测镉的检出限:

$$Q_{L(K=3)} = 3s_A/S \quad (\text{g}) \quad (7)$$

21.4 仪器测定镉的特征量 (C.M.) 按下式计算:

$$\text{C.M.} = \frac{0.0044}{S} \quad (\text{pg}) \quad (8)$$

22 石墨炉原子化法测镉的精密度检定

在进行第 21 条测定时, 对 3.00 ng/ml 的镉标准溶液进行 7 次重复测定, 并求出其相对标准偏差 (RSD), 即为仪器测镉的精密度。

23 样品溶液的吸喷量 (F) 和表观雾化率 (ϵ) 检定

23.1 在与 19 条相同条件下, 在 10 ml 量筒内注入去离子水至最上端刻线处, 将毛细管插入量筒底部, 同时启动秒表, 测量 1 min 时间内量筒中水所减少的体积, 即为吸喷量 (F)。

23.2 将进样毛细管拿离水面, 待废液管出口处再无废液排出后, 将它接到 10 ml 量筒 (量筒 1) 内 (注意: 保持一段水封)。在另一量筒 (量筒 2) 内注入 10 ml 水, 在与 23.1 款相同的条件下, 将毛细管插入水中, 直至 10 ml 水全部吸喷完毕, 待废液管中再无废液排出后, 测量排出的废液体积 V (ml), 并计算表观雾化率 (ϵ):

$$\epsilon = \frac{10 - V}{10} \times 100\% \quad (9)$$

24 背景校正能力检定

24.1 对于仅有火焰原子化器的仪器, 在 Cd 228.8 nm 波长下, 先用无背景校正方式测量, 调零后将屏网 (吸光度约为 1) 插入光路, 读下吸光度 A_1 , 再将测量方式改为有背景校正方式, 调零后, 再把屏网插入光路, 读下吸光度 A_2 。

24.2 对于带石墨炉的仪器, 将仪器参数调到石墨炉法测镉的最佳状态, 以峰高测量方

式先进行无背景校正测量，用移液管加一定量的氯化钠溶液（该溶液浓度为 5.0 mg/ml，必要时可稀释），使产生 1 A 左右的吸收信号，读下吸光度 A_1 ，再用有背景校正方式测量，加入相同量的氯化钠溶液并读下吸光度 A_2 。

24.3 按 24.1 或 24.2 款的方法测出 A_1 和 A_2 后，所计算的 A_1/A_2 值应符合第 9 条的规定。

25 绝缘电阻检定

用 500 V 兆欧表测量电源线与仪器外壳之间的电阻，应符合第 10 条规定。

五 检定结果处理和检定周期

26 经检定合格的仪器，发给检定证书；检定不合格的仪器，发给检定结果通知书。

27 对使用中或修理后的仪器，在所列的检定项目中，以基线稳定性、精密度和检出限（石墨炉还包括特征量）为主要项目。这几项中有一项不合格，则整机计量性能为不合格；如这几项都合格，而其他个别项目不合格，但又不影响使用的话，可以发给检定证书，但必须在证书背面“结论”一栏中注明不合格的项目名称，或注明该仪器允许在什么情况下使用。

28 检定周期为 2 年。修理后的仪器应随时进行检定。

附录 1

检 定 记 录 格 式

仪器型号			
制 造 厂		出厂编号	
送检单位		设备编号	
检定时室温		湿 度	
检 定 员		核 验 员	
检定日期		证书编号	

1 外观与初步检查：

2 波长示值误差与重复性：

光谱带宽 _____ nm

λ_m/nm	λ_m/nm	λ_r/nm	$\Delta\lambda/\text{nm}$	δ_λ/nm
		253.7		
		365.0		
		435.8		
		546.1		
		640.2		
		724.5		
		871.6		

3 分辨率：

光谱带宽 _____ nm

λ/nm	E 或 $\tau/\%$
279.5	
峰谷	
279.8	

4 基线稳定性:

光谱带宽 _____ nm 标尺扩大 _____ 倍 时间常数 _____ s

项 目	测量时间/min	最大零漂/A	最大噪声/A
静态基线			
点火基线			

5 边缘能量:

光谱带宽 _____ nm 灯电流 _____ mA 时间常数 _____ s

λ/nm	背景值峰值/%	负高压/V	最大瞬时噪声/A
As 193.7			
Cs 852.1			

6 火焰法测铜的检出限和精密度:

$C/(\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1})$	A	A	s_A
空白溶液 (11 次)			
0.50			
1.00			
3.00 (7 次)			
5.00			

灵敏度 (S) = _____;检出限 ($C_{L(K=3)} = 3s_A/S =$ _____ $\mu\text{g}/\text{ml}$;精密度 ($RSD = s_A/\bar{A} \times 100\% =$ _____ %。

7 石墨炉原子化法测铜的检出限:

取样体积 _____ μl

$C/(\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1})$	A	A	s_A
空白溶液 (11 次)			
0.50			
1.00			
3.00 (7 次)			
5.00			

灵敏度 (S) = _____ A/pg;

检出限 ($Q_{L(K=3)}$) = $3s_A/S$ = _____ pg;

精密度 (RSD) = $s_A/\bar{A} \times 100\%$ = _____ %;

特征量 (C.M.) = _____ pg.

8 样品溶液吸喷量和表观雾化率:

8.1 吸喷量:

时间 (t) = _____ min;

体积 (V_1) = _____ ml;

吸喷量 (F) = V_1/t = _____ ml/min。

8.2 表观雾化率:

体积 (V) = _____ ml;

表观雾化率 (ϵ) = $\frac{10-V}{10} \times 100\%$ = _____ %。

9 背景校正能力:

A_1 = _____; A_2 = _____; A_1/A_2 = _____。

10 绝缘电阻 = _____ MΩ。

附录 2

检定证书和检定结果通知书（背面）格式

检 定 结 果

外 观 _____

波长示值误差 _____

波 长 重 复 性 _____

分 辨 率 _____

基 线 稳 定 性 _____

边 缘 能 量 _____

火焰法测铜检出限 _____

精密度 _____

石墨炉法测镉检出限 _____

特征量 _____

精密度 _____

样品溶液吸喷量 _____

表 观 雾 化 率 _____

背景校正能力 _____

绝 缘 电 阻 _____

结 论 _____

附录 3

线性回归法求工作曲线

根据光吸收定律, 物质的浓度 C (以 X 表示) 和吸光度 A (以 Y 表示) 呈线性关系, 可表示为 $Y = a + bX$ 。设由 N 点构成工作曲线, 通过实验可得 N 组观测数据 (X_i , Y_i), 其中 Y_i 为三次测定值的平均值。用线性回归法求得 a , b 的估计值为:

$$b = \frac{\sum (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sum (X_i - \bar{X})^2} = \frac{\sum XY - \frac{1}{N}(\sum X)(\sum Y)}{\sum X^2 - \frac{1}{N}(\sum X)^2}$$

$$a = Y - b\bar{X}$$

则工作曲线方程为: $Y = a + bX$ 。

式中 b 即为工作曲线的斜率。

〔例〕用铜标准溶液检定某仪器, 得下列数据:

$C / (\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1})$	0.00	0.50	1.00	3.00
A	0.000	0.053	0.106	0.303

则

$$\sum X = 4.50$$

$$\sum Y = 0.4620$$

$$\bar{X} = 1.125$$

$$\bar{Y} = 0.1155$$

$$\sum X^2 = 10.25$$

$$\sum XY = 1.0415$$

$$(\sum X)^2 / N = 5.0625$$

$$(\sum X)(\sum Y) / N = 0.51975$$

$$\sum X^2 - \frac{1}{N}(\sum X)^2 = 5.1875$$

$$\sum XY - \frac{1}{N}(\sum X)(\sum Y) = 0.52175$$

$$b = \frac{0.52175}{5.1875} = 0.1006$$

$$a = Y - b\bar{X} = 0.0023$$

工作曲线方程: $Y = 0.0023 + 0.1006X$ 。

斜率: $b = 0.1006 A / (\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1})$ 。

附录 4

检定用空心阴极灯稳定性（暂行）检测方法

用经检查合格的原子吸收分光光度计对空心阴极灯的性能进行下列检测。测试条件同 17.1 款。

1 起辉性能检查：按空心阴极灯生产厂规定的电流，通电后应能立即起辉，且发光点集中在空心阴极内，阳极区不得出现辉光。

2 稳定性：预热 30 min 后，连续记录 30 min，其发射强度的最大漂移量应不大于 $\pm 1\%$ ，如果用吸光度挡测量，则最大漂移量不大于 $\pm 0.0044\text{ A}$ 。
