

原子荧光光度计的期间核查实例探究

李丽丽*

(莘县检验检测中心, 聊城 252400)

摘要: 目的 判断实验室的原子荧光光度计性能稳定性。**方法** 对原子荧光光度计进行期间核查, 使用砷标准物质测试仪器的检出限、测量重复性、线性误差及准确度。**结果** 仪器的各项核查项目均符合要求。**结论** 本方法简单可行, 实验室的原子荧光光度计性能稳定。

关键词: 原子荧光光度计; 期间核查; 砷

Example explore the intermediate check of atomic fluorescence spectrometer

LI Li-Li*

(Shen County Inspection and Testing Center, Liaocheng 252400, China)

ABSTRACT: Objective Judging the performance stability of atomic fluorescence spectrometer in the Laboratory. **Methods** We performed intermediate check to atomic fluorescence spectrometer. We test the detection limits, measurement repeatability, linear error and accuracy of the instrument for arsenic reference substances. **Results** Verifiable indicators are in line with the standard requirements. **Conclusion** This method is simple and feasible, and the performance of the atomic fluorescence spectrometer in the laboratory is stable.

KEY WORDS: atomic fluorescence spectrometer; intermediate check; arsenic

0 引言

检验检测实验室需要根据《检验检测机构资质认定能力评价检验检测机构通用要求》4.4.3 条款“当需要利用期间核查以保持设备可信度时, 应建立和保持相关的程序”的要求, 对仪器设备按时进行期间核查^[1-2]。期间核查指的是选择简单且可信度高的方法, 对使用率较高的或可能出现检测结果不合格的仪器设备, 在连续两次检定或校准之间按照特定的方法进行检测, 根据检测结果判定仪器是否符合其检定或校准的结果要求^[3]。对仪器设备进行定期期间核查可以及时发现并规避其因各种问题导致的误差, 从而可以确保设备维持良好状态, 以保证检测结果的准确度^[4-7]。

期间核查既不是简单的功能检查, 也不是仪器校准, 是核查两次校准期间仪器设备的稳定性、重复性等性能能否保持稳定, 是为了避免使用量值失准的仪器设备导致检测结果有误差^[8]。检验检测机构需根据国标、仪器的检定规程等国家标准性文件的要求, 依据实验室的实际情况, 制定仪器设备的期间核查程序及作业指导书, 并按期开展仪器设备期间核查, 这是确保实验室检测质量的有力措施^[9]。

原子荧光光度计是实验室使用比较频繁的仪器, 其检定周期是一年, 定期核查其检出限、线性、精密度等指标是否符合仪器要求是非常有必要的。该仪器使用硼氢化钠(钾)作还原剂, 通过原子化器将待分析元素还原为气态氢化物后再分解为原子态, 利用空心阴极灯激发产生原子荧光, 荧光强度与待测样中

*通信作者: 李丽丽, 硕士, 助理工程师, 研究方向: 食品中重金属污染物的检测。E-mail: yyhxlili@163.com

*Corresponding author: LI Li-Li, Master, Assistant Engineer, Shen County Inspection and Testing Center, Liaocheng 252400, China. E-mail: yyhxlili@163.com

元素的浓度呈线性关系,通过测量荧光强度测定样品中待测元素的含量^[10]。本文依据原子荧光光度计检定规程、仪器说明书及仪器期间核查作业指导书,结合工作中对原子荧光光度计的使用要求及仪器具体特点,使用砷标准物质,对实验室现用的原子荧光光度计进行定期的期间核查,检测项目包括测定砷标准使用液的线性、检出限和重复性,并通过测定香菇粉砷元素加标回收率判断准确度。

1 原子荧光光度计期间核查

1.1 核查依据

参照仪器的操作使用说明书、国标《原子荧光光谱仪》^[11]和《原子荧光光度计计量检定规程》^[12],编制其期间核查作业指导书。依据作业指导书,完成本次期间核查任务,其中检测项目包括线性、检出限、测量重复性和准确度。

1.2 实验所用试剂和仪器

PF52型原子荧光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司,配备自动进样器;万分之一分析天平,Ar224cn,奥豪斯国际贸易有限公司;可调式移液器,20-1000 μL ,德国艾本德股份公司。

砷标准溶液,BWB2350-2016,1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,北方伟业;硝酸,分析纯,烟台远东化工有限公司;水,超纯水;氢氧化钠,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;硼氢化钠,分析纯,西陇科学股份有限公司;硫脲,分析纯,天津奥普升化工有限公司;抗坏血酸,分析纯,天津奥普升化工有限公司;氩气,纯度 $\geq 99.99\%$ 。

1.3 仪器使用条件

选择砷空心阴极灯,用5%的硝酸溶液作载液,还原剂是1.5%硼氢化钠和0.5%氢氧化钠混合溶液。实验室要求干净卫生且配备通风系统,工作台要求平稳无振动^[13],环境温度控制在20 $^{\circ}\text{C}$ 左右,仪器外接电源电压220V、频率50Hz。

工作时仪器的参数设置:原子化温度为200 $^{\circ}\text{C}$,测定波长为193.7nm,负高压为280V,原子化器温度为200 $^{\circ}\text{C}$,灯电流为40mA,载气流量为300 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,屏蔽气流量为600 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,读数时间15s。

载液液(5%硝酸溶液):取50mL浓硝酸加入到盛有500mL水的烧杯中,混合冷却至室温,转移到1000mL容量瓶中,加水定容至刻度,摇匀后备用。还原剂(硼氢化钠-氢氧化钠溶液):称取2.5g氢氧化钠置于烧杯中,加入200mL水,再称取7.5g硼氢化钠溶解到上述氢氧化钠溶液中,冷却至室温后转移到500mL容量瓶中,加水定容至刻度,摇匀后备用。硫脲-抗坏血酸溶液:称取5g硫脲加入到40mL水中,加热使其溶解,冷却至室温后再加入5g抗坏血酸,转移至100mL容量瓶中,加水定容至刻度,摇匀后备用。

1.4 性能要求

PF52型原子荧光光度计期间核查的主要性能要求见表1。

表1 期间核查主要性能要求

Table 1 Performance requirements for intermediate checks

期间核查项目	性能要求
检出限 (ng)	≤ 0.4
测量线性	$r \geq 0.997$
测量重复性	$\leq 3\%$
回收率 (%)	80-110

2 实验操作步骤

2.1 一般检查

检查PF52型原子荧光光度计的型号、编号等标识情况,仪器的连接头及紧固件情况,检查所用气路系统是否符合要求,自动进样器能否正常运行,检查空心阴极灯能量情况,仪器开关、各种指示灯以及仪器软件工作是否正常。检查结果表明,仪器的外观检查符合要求。

2.2 性能核查

2.2.1 测量工作曲线的线性

(1) 砷标准使用液的配制。准确吸取1mL 1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的砷标准溶液,置于100mL容量瓶中,定容后摇匀,配制成10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的砷标准中间液。准确吸取1mL 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的砷标准中间液,置于100mL容量瓶中,定容后摇匀,配制成100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的砷标准中间液。准确移取15mL 100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 砷标准中间液置100mL容量瓶中,再加8mL的100 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫脲-100 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 抗坏血酸混合溶液,用载液定容,配制成15 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的砷标准使用液,摇匀后备用,PF52型原子荧光光度计可对标准溶液进行自动稀释测量。

(2) 打开氩气瓶总阀门并通过调节氩气管路末端阀门将压力调至规定的范围,将砷灯调至预热状态,30min后调整仪器各参数为最佳工作状态,用载液测仪器载流空白,待连续两次测量值符合设定值后,开始测定砷标准使用液,每个浓度值重复测量3次,PF52型原子荧光光度计可自动扣除空白溶液的荧光强度值,测定结果见下表2。

表2 砷标准使用液的浓度与荧光强度值

Table 2 The concentration of arsenic standard solution and fluorescence intensity

浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	荧光强度平均值 If
0.0	0
2.0	1330.33
4.0	2626.19
6.0	3886.51
8.0	5128.63
10.0	6355.58
15.0	9072.00

按公式 (1) 计算出标准曲线以及相关系数 r 、斜率 b 。

$$I_f = b \times C + K_0 \quad (1)$$

式中, I_f 表示某浓度对应的荧光强度值; b 表示斜率; C 表示浓度 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$); K_0 为截距。

标准曲线: $I_f = 608.4867 \times C + 145.3363$ $r = 0.99912$, $b = 608.4867$, 见图 1。

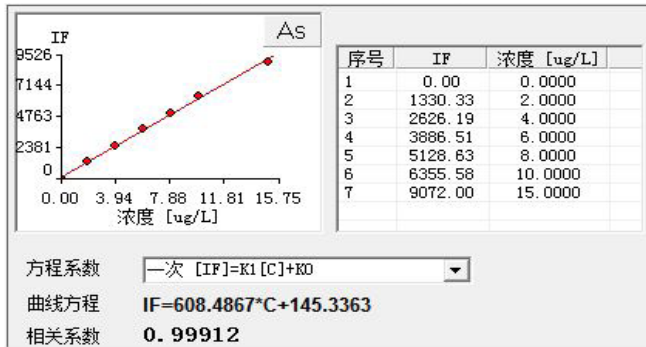


图 1 仪器标准曲线

Fig.1 Instrument standard curve

由图 1 可知, 标准曲线的相关系数 $r \geq 0.997$, 符合要求。

2.2.2 测量检出限

在与 2.2.1 相同的实验条件下, 连续测定 11 次空白溶液 (加了硫脲的载液作空白) 记录其荧光强度值, 结果见表 3。

表 3 11 次空白溶液的荧光强度
Table 3 Fluorescence intensity of 11 blank solutions

序号	荧光强度 I_f
1	265.54
2	264.03
3	265.12
4	265.98
5	266.38
6	263.65
7	265.54
8	266.05
9	265.14
10	264.74
11	265.28

按下列公式求出其标准偏差 S_0 ;

$$S_0 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{11} (I_{f_{oi}} - \bar{I}_{f_0})^2}{11-1}} = 0.834 \quad (2)$$

$I_{f_{oi}}$ 式中: 一单次空白溶液的荧光强度测量值;

\bar{I}_{f_0} —11 次空白溶液的荧光强度测量值的算术平均值。

按公式 (3) 计算出原子荧光光度计检测砷元素的检出限:

$$Q = 3S_0/b = 3 \times 0.834 \div 608.4867 = 0.004 \text{ (ng)} \quad (3)$$

检出限 (Q) < 0.4 , 符合技术要求。

2.2.3 测量重复性

在相同的实验条件下, 将质量浓度为 $8 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的砷标准使用液重复检测 7 次, 并按照公式 (4) 计算相对标准偏差 (RSD), 结果见表 4。

表 4 $8 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的砷标准溶液荧光强度
Table 4 Fluorescence intensity of $8 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ arsenic standard solution

序号	荧光强度
1	4604.18
2	4651.97
3	4569.84
4	4624.08
5	4650.81
6	4603.99
7	4551.84
平均值 (SD)	4608.10
标准偏差 (S0)	38.00

$$RSD = \frac{1}{I_f} \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^7 (I_f - \bar{I}_f)^2}{7-1}} \times 100\% = S_0/\bar{I}_f \times 100\% = 0.82\% \quad (4)$$

相对标准偏差 (RSD) 为 $0.82\% < 3\%$, 符合要求。

2.2.4 测量准确度

通过测定加标回收实验的回收率, 核查仪器的准确度。取 $0.2 \text{ mL } 1 \text{ mg/L}$ 的砷标准溶液加入到 1 g 香菇粉中, 按照国标 GB 5009.11-2014《食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定》中的湿法消解对香菇粉进行样品前处理, 按同一方法做两次平行, 同时作空白实验。在同一测定条件下对其进行测试, 测试结果如表 5 所示。

表 5 加标回收的结果
Table 5 Results of spiked recovery

编号	检测结果 $\mu\text{g}/\text{L}$	样品质量 g	加标母液浓度 mg/L	加标体积 mL
样品 1	2.3625	1.0063	/	/
样品 2	2.3861	1.0102	/	/
加标样品 1	9.6065	1.0108	1	0.2
加标样品 2	9.8708	1.0037	1	0.2

按公式分别计算出样品和加标回收样品中砷元素的含量 X 。

$$X = \frac{C \times V}{m \times 1000} \quad (5)$$

式中, X 表示样品中砷元素的含量 (mg/kg);

C 表示浓度 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$);

m 表示样品质量 (g);

V 表示溶液体积 (mL)。

经计算可得, 样品 1 中砷元素的含量 $X_1 = 0.059 \text{ mg}/\text{kg}$, 样品 2

中砷元素的含量 $X_2=0.059$ mg/kg, 求二者平均值记为 $\bar{X}_1=0.059$ mg/kg; 加标样品 1 中砷元素的含量 $X_3=0.24$ mg/kg, 加标样品 2 中砷元素的含量 $X_4=0.25$ mg/kg, 求二者平均值记为 $\bar{X}_2=0.24$ mg/kg; 理论加标水平 $X_5=0.2$ mg/kg (理论加标水平计算时将公式 5 中的 V 记为 0.2 mL)。

按照下列公式计算样品的加标回收率。

$$P = \frac{\bar{X}_2 - \bar{X}_1}{X_5} \times 100\% \quad (6)$$

经计算, 回收率为 90.5% 符合要求。

3 结论

PF52 型原子荧光光度计期间核查结果及结果评价见下表 6。

表 6 期间核查技术要求及检测结果评价

Table 6 Technical requirements for intermediate checks and evaluation of test results

检查项目	技术要求	核查结果	评价
检出限 (ng)	≤ 0.4	0.004	合格
测量线性	$r \geq 0.997$	0.999	合格
测量重复性	$\leq 3\%$	0.82%	合格
回收率	80%-110%	90.5%	合格

以上是 PF52 型原子荧光光度计期间核查操作步骤及核查结果。

仪器设备的定期期间核查作为保证实验室检测结果准确度的有力措施^[14], 是实验室体系文件的要求之一, 同时也是检测结果准确有效的必要保障。从期间核查的结果分析可得, 本次期间核查的线性、检出限、测量重复性以及准确度的核查结果均为合格, 仪器的外观核查结果满意, 该仪器的性能正常、稳定性良好, 能够满足检测工作的要求。核查工作结束后, 认真分析核查数据并书写期间核查报告, 将实验原始记录和期间核查报告归档存放^[15]。

参考文献

- [1] 国家认证认可监督管理委员会. RB/T 214—2017 检验检测机构资质认定能力评价检验检测机构通用要求 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [2] 程倩倩, 杜蒙, 石有圣, 等. 石墨炉火焰一体化原子吸收分光光度计的期间核查 [J]. 食品安全导刊, 2023, (08): 55-58.
- [3] 刘丽霞. 实验室仪器的期间核查 [J]. 分析实验室, 2009, 28(S2): 70-72.
- [4] 庞玉龙, 韦冠林, 李泽樾. 原子荧光光度计期间核查 [J]. 分析仪器, 2013, (06): 135-138.
- [5] 张丹凤, 黄磊. 气相色谱仪期间核查 - 以 SP-3420 为例 [J]. 产业与科技论坛, 2011, 10(21), 99.
- [6] 万凌燕, 黄春, 罗燕. 浅析食品检测实验室仪器设备期间核查及实例 [J]. 计量与测试技术, 2015, 42(07): 34-35.

- [7] 王承忠. 理化检验设备和标准物质期间核查的方法和实例第五讲 标准物质期间核查的方法和实例 (02)[J]. 理化检验 - 物理分册, 2011, 47(01): 39-41.
- [8] 刘园园, 袁娣, 苏涛. 实验室设备常用的期间核查的方法与实例 [J]. 家电科技, 2022, (增刊 1): 186-189.
- [9] 戴坤富, 程剑, 杨志国, 等. 理化实验室仪器设备的期间核查方法——以原子荧光光度计的核查为实例 [J]. 理化检验 (化学分册), 2015, 51(03): 340-342.
- [10] 陈婉敏. 原子荧光光度计期间核查 [J]. 化工管理, 2021, (21): 137-138.
- [11] GB/T 21191-2007 原子荧光光谱仪 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [12] JJG 939-2009 中华人民共和国计量检定规程 原子荧光光度计 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [13] 武文, 谢吉民. 原子荧光光谱法测定玉米中汞 [J]. 理化检验 (化学分册), 2009, 45(02): 178-179.
- [14] 程剑, 罗诚, 轩杰. 原子荧光光度计的期间核查方法 [J]. 理化检验 (化学分册), 2015, 51(11): 1613-1614.
- [15] 李淑琴. 原子吸收分光光度计的期间核查方法及应用 [J]. 甘肃冶金, 2015, 37(05): 100-102.

作者简介

李丽丽, 硕士, 助理工程师, 研究方向: 食品中重金属污染物的检测。