

Discussion on the Verification of Flame Atomic Absorption Method for Water Quality Total Copper Project

Chengyan Hu

XPPCC Surveying & Designing Institute(Group), Co., Ltd., Shihezi, Xinjiang, 832000, China

Abstract

According to the current Chinese standards, the standard curve, detection limit, minimum detection concentration, precision, accuracy and actual samples of total copper in water quality were tested by flame atomic absorption spectrometry in the laboratory, The standard method has proved that the laboratory has the ability to carry out the inspection and detection of total copper in water quality by means of the laboratory site, environment, standard text, personnel, reagents and materials, instruments and equipment, environmental conditions, sample collection, transportation and preservation, analysis and test, quality control, actual sample analysis and results report.

Keywords

total copper in water quality; flame atomic absorption spectrometry; detection limit; precision; accuracy

对水质总铜项目火焰原子吸收法方法证实的探讨

胡成燕

新疆兵团勘测设计院(集团)有限责任公司, 中国·新疆 石河子 832000

摘要

依据中国现行标准规范, 用火焰原子吸收分光光度在本实验室对水质中的总铜开展标准曲线的测试、检出限和最低检出浓度的测试、精密度的测试、正确度的测试、实际样品的测试, 本标准方法在本实验室的场地、环境、标准文本、人员、试剂和材料、仪器和设备、环境条件、样品的采集和运输保存、分析测试、质量控制、实际样品分析、成果报告等证实了本实验室具备了开展水质总铜的检验检测能力。

关键词

水质总铜; 火焰原子吸收分光光度法; 检出限; 精密度; 正确度

1 引言

测试的目的是得到稳定、准确、可靠的检验检测数据, 分析方法的证实也在其中起着极为重要的作用, 分析方法的证实可以判断分析结果的质量、可靠性和一致性, 这是分析质量管理体系不可分割的一部分。

2 方法证实原理

方法原理: 样品吸入火焰后, 被测元素成基态原子, 对特征谱线产生吸收, 在一定条件下, 特征谱线的强度变化与被测元素的浓度成正比, 将被测样品吸光度与标准溶液吸光度相比较即可计算出其浓度。

【作者简介】胡成燕(1987-), 女, 中国重庆人, 工程师, 从事环境检测及环境污染评估工作研究。

3 方法的适用范围

适用于城镇污水中总铜的测定^[1]。

4 标准文本

- 一是 CJ/T 51—2018《城镇污水水质标准检验方法》。
- 二是 HJ/T 91《地表水和污水监测技术规范》。

5 方法验证场地

在理化室和光谱室。

6 方法验证环境

理化室整洁、干燥、通风、无污染。
光谱室整洁、干燥、通风、无阳光直射、无污染, 用电及温湿度等都满足, 无其他气体的影响。

7 方法验证人员

现场采样检测为胡成燕、潘娜，具有考核认证的水质采样上岗证。实验室分析人员为胡成燕，持有原子吸收分析项目上岗证。方法验证人员具备开展新项目的的能力，见表1。

8 仪器和设备

第一，火焰原子吸收分光光度计，具有背景校正功能^[1]。

第二，铜空心阴极灯；一般实验室常用仪器和常用玻璃器皿^[1]。

第三，微波消解仪：配备有惰性塑胶材料的微波消解罐。

第四，离心分离机：带有离心罐。

具体仪器和设备信息见表2。

9 试剂和材料

本次实验中，使用试剂及溶剂的信息具体见表3。

10 样品的采集

根据HJ/T 91-2002《地表水和污水监测技术规范》，用聚乙烯塑料瓶采集样品^[2]。采样时先将聚乙烯塑料瓶润洗3次。测定总铜的样品采集时，1L水样中加浓HNO₃10ml酸化，此样品常温下可保存14d。

11 实验室分析

11.1 标准曲线的绘制

根据标准要求，配制6个含量分别为(0.00、0.25、0.50、1.00、1.50、2.00)mg/L的标准系列，测定吸光度。以铜标准样品浓度(mg/L)为横坐标，吸光度测量值为纵坐标，绘制标准曲线^[1]。测定结果见表4。

11.2 检出限和最低检出浓度

对检出限4倍的水质样品进行11次平行测定，测得MDL=0.01mg/L，最低检出浓度为检出限的4倍^[2]，其结果见表5。

11.3 精密度

按照样品分析步骤，连续7次测定质控样品，结果见表6。

11.4 正确度

第一，按照样品分析步骤，连续7次测定有证标准物质 /

标准样品，结果见表7。

第二，对实际样品的进行加标回收测定，其结果见表8^[2]。

表1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关工作年限
潘娜	女	27	检验员	化学	6
胡成燕	女	34	检验员	化学教育	10

表2 使用仪器情况登记表

仪器名称	仪器型号	仪器编号	溯源方式(证书编号)	是否在有效期内
原子吸收分光光度计	A3AFG-12	CH151919-H28-0936-01-0030	检定	是
微波消解仪	WX-8000	CH151919-H3031905040	/	/

表3 使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注
硝酸	国药集团化学试剂有限公司	/	/
过氧化氢	国药集团化学试剂有限公司	/	/
高氯酸	国药集团化学试剂有限公司	/	/

表4 校准曲线的绘制

日期	/	空白	1	2	3	4	5
2021.3.16	浓度(mg/l)	0.00	0.25	0.50	1.00	1.50	2.00
	吸光度	0.000	0.051	0.098	0.190	0.280	0.362
	标准曲线	a= 0.0089 b= 0.1784 r= 0.997					

表5 方法检出限、测定下限测试数据表

平行样品编号	试样	备注
测定结果(mg/l)	1	0.055
	2	0.060
	3	0.055
	4	0.055
	5	0.066
	6	0.049
	7	0.055
	8	0.055
	9	0.055
	10	0.055
	11	0.055

续表

平行样品编号	试样	备注
平均值 \bar{x}_i (mg/l)	0.056	
标准偏差 S_i (mg/l)	0.0042	
t 值	2.764	
计算的方法检出限 (mg/l)	0.01	
测定下限 (mg/l)	0.04	

备注: i 为实验室编号

表 6 精密度测试数据

平行号 浓度 (含量) 1	试样			备注
	浓度(含量) 2	浓度(含量) 3		
测定结果 (mg/l)	1	0.055	1.007	1.701
	2	0.060	1.018	1.707
	3	0.055	1.018	1.718
	4	0.055	1.012	1.712
	5	0.066	1.007	1.712
	6	0.049	1.028	1.718
	7	0.055	1.007	1.707
平均值 \bar{x}_i (mg/l)	0.06	1.01	1.71	
标准偏差 S_i (mg/l)	0.0053	0.0074	0.0062	
相对标准偏差 RSD_i (%)	9.4	0.78	0.36	

注 1: 试样浓度(含量) 1 在测定下限附近取值, 浓度(含量) 1 < 浓度(含量) 2 < 浓度(含量) 3^[2]。

注 1: i 为实验室编号。

表 7 有证标准物质 / 标准样品测试数据

平行号 浓度(含量) 1	有证标准物质 / 标准样品			备注
	浓度(含量) 2	浓度(含量) 3		
测试结果 (mg/l)	1	0.443	0.640	1.253
	2	0.438	0.635	1.269
	3	0.449	0.624	1.242
	4	0.443	0.635	1.258
	5	0.438	0.629	1.269
	6	0.443	0.629	1.253
	7	0.449	0.635	1.253
平均值 \bar{x}_i (mg/l)	0.443	0.632×2=1.26	1.26	
稀释倍数	1	2	1	

续表

平行号 浓度(含量) 1	有证标准物质 / 标准样品			备注
	浓度(含量) 2	浓度(含量) 3		
有证标准物质 / 标准样品浓度(含量) μ^a (mg/l)	0.450mg/l ± 0.026mg/l	1.28mg / 1 ± 0.026mg/l	1.28 mg / 1 ± 0.026 mg/l	
相对误差 RE_i (%)	-1.6	-1.6	-1.6	

注: i 为实验室编号。

a: 国家有证标准物质 / 标准样品的标准值 ± 不确定度^[2]。

表 8 实际样品加标测试数据

平行号	实际样品						备注
	样品 1		样品 2		样品 3		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测试结果 (mg/l)	1	0.0055	0.246	/	/	/	/
	2	0.0055	0.257	/	/	/	/
	3	0.0109	0.241	/	/	/	/
	4	0.0055	0.241	/	/	/	/
	5	0.0055	0.241	/	/	/	/
	6	0.0109	0.246	/	/	/	/
	7	0.0055	0.241	/	/	/	/
平均值 \bar{x}_i, \bar{y}_i (mg/l)	0.0070	0.2446	/	/	/	/	/
加标量 μ (mg/l)	0.25		/		/		/
加标回收率 P_i (%)	95.0		/		/		/

注 1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。

注 2: i 为实验室编号。

12 结语

本方法按照地表水和污水监测技术规范 HJ/T 91 相关规定进行样品的采集, 火焰原子吸收法测定。本机构在该方法申请前, 按照方法要求对场地、环境、标准文本、人员、试剂和材料、仪器和设备、环境条件、样品的采集和运输保存、环境检测(监测)室分析、模拟报告等各环节进行验证, 验证结果均满足城镇污水水质标准检验方法 CJ/T 51—2018 的要求, 具备该方法的检测能力, 具体见表 9。

参考文献

- [1] CJ/T 51—2018. 城镇污水水质标准检验方法 [S].
- [2] HJ/T 91—2019. 地表水和污水监测技术规范 [S].
- [3] HJ168—2020. 环境监测分析方法标准制定技术导则 [S].

表9 标准方法验证表

申报科室	环境检测（监测）室	申报时间	2021.1.2
检测人员	胡成燕	完成时间	2021.4.5
检测方法名称	城镇污水水质标准检验方法 CJ/T 51-2018		
设施环境	用聚乙烯瓶采样，使用前应先用洗涤剂洗涤，再用1+1硝酸溶液浸泡24h，最后用水冲洗洁净 ^[3] 。采样后立即用优级浓硝酸调节pH值小于2		
检测仪器设备	<ol style="list-style-type: none"> 1. 火焰原子吸收分光光度计，具有背景校正功能^[1]； 2. 铜心阴极灯；一般实验室常用仪器和常用玻璃器皿^[1]； 3. 微波消解仪：配备有惰性塑胶材料的微波消解罐； 4. 离心分离机：带有离心罐 		
试剂材料	硝酸：优级纯；空气：由空气压缩机供给；乙炔气：纯度不低于99.99%；过氧化氢：优级纯；高氯酸：优级纯 ^[1]		
证实技术方法简述	<ol style="list-style-type: none"> 1. 标准文本：具有标准文本并受控、下发给监测人员。 2. 方法验证场地：满足标准中对场地的要求。 3. 方法验证环境：现场采样监测期间气象参数。实验室无交叉污染，现有用电、环境温度湿度等条件均满足标准要求。 4. 方法验证人员：具备开展新项目的能力。 5. 仪器和设备：满足标准要求。 6. 试剂和材料：满足标准要求。 7. 样品的采集： 用聚乙烯瓶采样，使用前应先用洗涤剂洗涤，再用1+1硝酸溶液浸泡24h，最后用水冲洗洁净^[3]。采样后立即用优级浓硝酸调节pH值小于2。 8. 实验室分析： <ol style="list-style-type: none"> ①检出限：根据标准按照样品分析步骤，对检出限4倍浓度含量的水质样品进行11次平行测定，测得MDL=0.01mg/l，符合要求^[1]； ②精密度：根据标准按照样品分析步骤，采用低、中、高3个不同浓度的样品，按全程序每个样品平行测定7次，分别计算其平均值为：0.06 mg/l、1.01 mg/l、1.71 mg/l；标准偏差：0.0053、0.0074、0.0062；相对标准偏差：9.4%、0.78%、0.36%； ③正确度：根据标准按照样品分析步骤，采用低、中、高3个不同浓度的标准样品，连续7次测定同一浓度样品，其测定结果在$1.28 \pm 0.06 \text{mg/l}$（测定浓度为1.26 mg/l、1.26 mg/l）、$0.450 \pm 0.026 \text{mg/l}$（测定浓度为0.443mg/l）测定范围内； ④实际样品测试：按照分析方法适用范围对实际污水样品进行7次平行测定，对浓度为0.0070mg/l实际样品的进行加标，平行测定7次，加标回收率均在90%–110%^[1] 		