

石墨炉原子吸收分光光度法 测定水质中的铜铅镉的方法确认

王晓峰

苏州市吴中环境监测站 江苏苏州 215128

摘要: 结合《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》(GB/T 27417-2017)中合格评估方法确认的相关规定,对水质中的铜、镉、铅3种元素予以方法确认。相关结果显示,标准曲线的线性区间、定量下限、检出限、精密度及准确度都满足相关规定。

关键词: 石墨炉原子吸收分光光度法; 重金属; 方法确认

Determination of copper, plumbum and cadmium in water by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometry

Wang Xiaofeng

Suzhou Wuzhong environmental monitoring station Suzhou 215128 China

Abstract: Combined with the relevant provisions on the confirmation of conformity assessment methods in the Guide for the confirmation and verification of chemical analysis methods for conformity assessment (GB/t 27417-2017), the methods of copper, cadmium and plumbum in water quality are confirmed. The relevant results show that the linear interval, lower limit of quantification, detection limit, precision and accuracy of the standard curve meet the relevant regulations.

Keywords: graphite furnace atomic absorption spectrophotometry; Heavy metal; Method Verification

为了确保本站新购入的石墨炉原子吸收分光光度计在现有的分析人员、实验室设施和环境条件下,能对水质中的铜、镉、铅实施正确监控与检测,结合RB/T214-2017版本《检验检测机构资质认定能力评价检验检测机构通用要求》、GB/T 27417-2017版本《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》、HJ168-2010版本《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》,按照线性区间、定量下限、检出限、精密度、准确度五个方面对本方法进行方法确认。

1 方法与材料

1.1 相关依据

石墨炉原子吸收分光光度法;第四版《水和废水监测分析方法》(增补版)铜、镉、铅的监测。

1.2 方法原理

在消解亦或过滤之后,把试样注进石墨炉里,通过事先设置的加热程序,比方干燥、原子化、灰化等,通过蒸发方式除去共存基体成分,并且在原子化时期,由于温度过高,铜、镉、铅化合物被分解成基态的原子蒸汽,通过空心阴极灯(锐线光源)亦或持续光源发出的特征谱

线,并且加以选择性吸收。通过选取最好的检测条件,利用背景扣除,检测水质样品里铜、镉、铅的吸光度。

1.3 主要实验仪器与参数

实验所用的石墨炉原子吸收分光光度计是铂金埃尔默公司的PinAAcle 900Z,仪器的设定参数如下表

元素	铜	铅	镉
波长/nm	324.7	283.3	228.8
氩气流量/(L/min)	1.2	1.2	1.2
光谱带宽/nm	0.7	0.7	0.7
灯电流/mA	15	10	4
干燥	110℃/30s	110℃/30s	110℃/30s
干燥	130℃/30s	130℃/30s	130℃/30s
灰化	600℃/20s	450℃/20s	250℃/20s
原子化	2000℃/5s	1600℃/5s	1500℃/5s
除残	2450℃/3s	2450℃/3s	2450℃/3s
进样体积/μl	20	20	20

1.4 主要试剂和标准溶液

1.4.1 实验室用水: 要求电阻率不小于18MΩ·cm,

其他指标符合 GB/T 6682 里规定的二级标准。

1.4.2 硝酸：优级纯， $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{ g/ml}$ ，生产厂家是昆山金城试剂有限公司。

1.4.3 标准溶液

标准溶液	国家标准物质编号	唯一标识	标准浓度	有效期至
铜标准溶液	GSB 05-1117-2000	200610	500mg/L	2021.3
铅标准溶液	GSB 07-1282-2000	100811	500mg/L	2023.3
镉标准溶液	GSB 07-1276-2000	103114	100mg/L	2023.11
水质 铜	GSB 07-1182-2000	201132	0.450mg/L	2024.11
水质 铅	GSB 07-1183-2000	201239	20.3 $\mu\text{g/L}$	2023.3
水质 镉	GSB 07-1185-2000	201432	59.9 $\mu\text{g/L}$	2023.9

标准溶液均产自环境保护部标准样品研究所。

2 实验结果与讨论

2.1 工作曲线

结合仪器设备的灵敏度，用0.2%硝酸溶液逐级稀释各元素标准溶液，配制标准曲线，各点元素的浓度见下表。结合仪器的最好工作条件，按照浓度从低至高次序对标准溶液吸光度进行检测。把空白吸光度相应的元素含量减去，依次编制铅、铜、镉的工作曲线。

元素	浓度值 ($\mu\text{g/L}$)					
铜	0.00	5.00	10.0	15.0	20.0	25.0
铅	0.00	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0
镉	0.00	0.40	0.80	1.20	1.60	2.00

此次实验里的工作曲线在以上浓度区间里有着较佳的线性关系，线性回归方程的相关系数均不低于0.999，符合相关标准。

2.2 检出限和测定下限

按照 HJ168-2010《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》相关规定，结合样品分析的所有环节，反复开展不小于7次的空白试验，把每次检测结果换成样品里的浓度，算出n次平行检测的标准差，根据公式 $\text{MDL} = t_{(n-1, 0.99)} \times S$ 算出检出限，把4倍检出限当作检测下限。

式中：MDL——方法检出限；

n——样品的平行测定次数；

t——置信度达到99%，自由度是n-1时的单侧t分布；

S——n次平行测定的标准偏差。

本次实验中每个元素平行测定20次，置信度达到99%，自由度是19时的t值是2.539。

测定元素：铜					测定结果 ($\mu\text{g/L}$)				
1.82	1.54	1.46	1.36	1.37	1.30	1.31	1.36	1.27	1.31
1.35	1.34	1.31	1.35	1.28	1.33	1.32	1.31	1.27	1.26
测定元素：铅					测定结果 ($\mu\text{g/L}$)				
1.22	1.18	1.20	1.20	1.23	1.29	1.20	1.23	1.30	1.30
1.27	1.27	1.16	1.19	1.28	1.27	1.29	1.35	1.28	1.26

测定元素：镉					测定结果 ($\mu\text{g/L}$)				
0.136	0.126	0.110	0.132	0.135	0.142	0.137	0.134	0.134	0.129
0.127	0.133	0.134	0.135	0.123	0.123	0.134	0.123	0.137	0.136

元素	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差	t值	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	标准方法检出限 (mg/L)	标准方法测定下限 (mg/L)
铜	1.36	0.126	2.539	0.4	1.6	0.001	0.004
铅	1.25	0.050	2.539	0.2	0.8	0.002	0.008
镉	0.131	0.007	2.539	0.02	0.08	0.0001	0.0004

从上表可以得出此次实验里，铜的测定下限是1.6 $\mu\text{g/L}$ ，检出限是0.4 $\mu\text{g/L}$ ；铅的测定下限是0.8 $\mu\text{g/L}$ ，检出限是0.2 $\mu\text{g/L}$ ；镉的测定下限是0.08 $\mu\text{g/L}$ ，检出限是0.02 $\mu\text{g/L}$ 。三种元素的测定下限及检出限都比第四版《水和废水监测分析方法》(增补版)中检测铜、镉、铅、石墨炉原子吸收分光光度法里的标准高。

2.3 准确度和精密度

按照 GB/T 27417-2017版《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》的相关规定，实验室分析、检测3种元素的有证标准物质，根据样品分析的所有环节加以检测，各样品平行检测6次，依次得出样品的平均值、标准差和变异系数。其中水质 铜(201132)稀释25倍，水质 镉(201432)稀释50倍后测定。本次实验中所使用的水质 铜(201132)的标准浓度是 $0.450 \pm 0.026 \text{ mg/L}$ ，水质 铅(201239)的标准浓度是 $20.3 \pm 2.4 \mu\text{g/L}$ ，水质 镉(201432)的标准浓度是 $59.9 \pm 4.7 \mu\text{g/L}$ 。由此可以看出，本次验证用的铜、铅、镉3种元素的有证标准物质测定结果均在合格范围。

3 结论

石墨炉原子分光光度计为我实验室检测重金属的重要、大型仪器设备。按照 GB/T 27417-2017《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》的相关要求对水质 铜、铅、镉的测定开展了方法确认，检测了方法检出限、精密度、准确度等特征值。结果显示，我实验室以石墨炉原子吸收分光光度法检测水质的铜、铅、镉的标准曲线线性范围良好、检出限低，精密度及准确度高，所有结果都满足相关规定，证明我实验室拥有了采取这一方法检测水质中铜、镉、铅的资质。

参考文献：

- [1] 国家环境保护总局，水和废水监测分析方法编委会，水和废水监测分析方法(第四版)(增补版)[M].北京：中国环境科学出版社，2002，331-334.
- [2] 合格评定 化学分析方法确认和验证指南：GB/T 27417-2017[S].北京：中国标准出版社，2017.
- [3] 环境监测 分析方法标准制修订技术导则 HJ168-2010，[S].
- [4] 分析实验室用水规格和试验方法：GB/T 6682-2008[S].