

石墨炉原子吸收法测定水中铅的质量控制指标研究

彭刚华¹, 陈军平¹, 袁元², 李茜³, 黄文⁴, 王立前⁵, 马芳⁶, 夏新³

- (1. 江西省环境监测中心站, 江西摇南昌摇330029; 2. 景德镇市环境监测站, 江西摇景德镇摇333000; 3. 中国环境监测总站, 北京摇100012; 4. 上海市环境监测中心, 上海摇200030; 5. 云南省环境监测中心站, 云南摇昆明摇650034; 6. 北京科技大学, 北京摇100083)

摘要 通过对全国 9 个省份 82 家实验室监测数据的分析, 研究确定了石墨炉原子吸收法测定水中铅的质量控制指标。建议控制值为: 标准样品室内相对标准偏差 (RSD) $\leq 5.0\%$, 实际样品相对偏差 (RD) $\leq 30.0\%$, 标准样品间相对标准偏差 (RSD') $\leq 10\%$, 标准样品相对误差 (RE) $\leq \pm 8.0\%$, 加标回收率范围为 90% ~ 115%, 同时还对方法的重复性和再现性指标进行了验证性研究。

关键词 铅; 石墨炉原子吸收法; 质量控制指标; 水质

中图分类号: O657.31 摇摇摇文献标识码: B 摇摇摇文章编号: 1006-2009(2011)04-0049-03

Quality Control Index on GFAAS for Analysis of Lead in Water

PENG Gang-hua¹, CHEN Jun-ping¹, YUAN Yuan², LI Qian³, HUANG Wen⁴,
WANG Li-qian⁵, MA Fang⁶, XIA Xin³

- (1. *Environmental Monitoring Center of Jiangxi Province, Nanchang, Jiangxi 330029, China*; 2. *Jingdezhen Environmental Monitoring Station, Jingdezhen, Jiangxi 333000, China*; 3. *China Environmental Monitoring Station, Beijing 100012, China*; 4. *Shanghai Environmental Monitoring Center, Shanghai 200030, China*; 5. *Environmental Monitoring Center of Yunnan Province, Kunming, Yunnan 650034, China*; 6. *Beijing Science and Technology University, Beijing 100083, China*)

Abstract: On statistic result of monitoring data from Chinese 82 laboratories, quality control index was identified for determination of Lead in water by the graphite furnace atomic absorption spectrometry. The laboratory quality control index for the method should be as follow: relative standard deviation (RSD) of standard sample within laboratory $\leq 5.0\%$; relative deviation of samples (RD) $\leq 30.0\%$; relative standard deviation (RSD') of standard samples from interlaboratory $\leq 10\%$; relative error (RE) of standard sample $\leq \pm 8.0\%$; recovery between 90% and 115%. A test study was carried out to verify repeatability and reproducibility of the method.

Key words: Lead; GFAAS; Quality control index; Water quality

摇摇水中铅的测定方法主要有原子吸收法、示波极谱法、分光光度法和电感耦合等离子体法 (ICP) 等。《水质摇铜、锌、铅、镉的测定摇原子吸收分光光度法》(GB 7475-87) 是当前我国测定铅的主要方法之一^[1-2], 而对低浓度铅的测定应用最广泛的则是石墨炉原子吸收法, 该方法具有灵敏度高、干扰少、选择性好和操作简便等优点, 是测定痕量和超痕量元素的有效方法^[3]。监测质量控制是监测工作中永恒的主题, 质量控制指标则是评价质量控

制水平的重要依据^[4-5]。今通过对大量监测数据的系统性研究, 总结并提出了石墨炉原子吸收法测定水中铅的质量控制指标。

1 摇监测数据

全国 9 个省份共 80 家实验室 (2 家省级站、34

收稿日期 2010-12-06; 修订日期 2011-03-09

基金项目: 环保行业公益性科研基金资助项目 (200809140)

作者简介: 彭刚华 (1963-) 男, 江西宜春人, 教授级高级工程师, 本科, 从事环境监测与质量控制工作。

家地市级站、44 家县级站)对 9 种质量浓度水平的标准样品进行了测定,共得到 195 个数据。5 省市 30 家实验室(4 家省级站、10 家地市级站、16 家县级站)对实际样品进行了平行双样测定,共得到 154 组数据。5 个省份的 8 家实验室(3 家省级站、5 家地市级站)分别进行了空白样品、标准样品和实际样品加标平行测定,共得到 132 个数据。

采用 Grubbs、Dixon 和 Cochran 检验方法对上述监测数据作室内、室间均值和方差检验,剔除异常值后进行数据分析^[6]。

2 摇结果与讨论

2.1 摇精密度

精密度指在规定条件下,独立测试结果间的一致程度。它反映了分析或测量系统存在的随机误差大小,一般用相对偏差和相对标准偏差表示。

2.1.1 摇实验室内相对标准偏差

(1)标准样品。28 家实验室(12 家地市级站、16 家县级站)分别对 0.593 mg/L、0.912 mg/L、0.996 mg/L、1.37 mg/L、1.48 mg/L、1.56 mg/L 和 1.76 mg/L 共 7 种质量浓度水平的标准样品进行了平行测定(n 为 3~6),得到 37 组 135 个数据。检验出 6 个异常值,室内相对标准偏差(RSD)分别为 $\leq 1.8\%$ 、 $\leq 2.0\%$ 、 $\leq 0.6\%$ 、 $\leq 0.7\%$ 、 $\leq 1.2\%$ 、 $\leq 2.8\%$ 和 $\leq 0.5\%$ 。研究表明,各质量浓度水平标准样品的 RSD 之间没有显著性差异,其中 95% 数据的 RSD $\leq 2.5\%$ 。考虑到仪器的稳定性及性能差异,在实际工作中,当铅标准样品的质量浓度为 0.5 mg/L~1.8 mg/L 时,建议控制 RSD $\leq 5.0\%$ 。标准样品实验室内相对标准偏差分布见图 1。

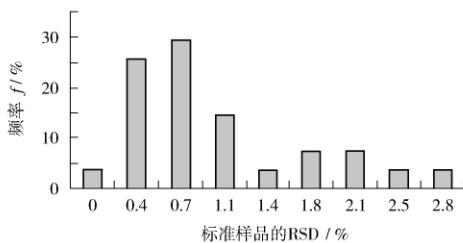


图 1 摇标准样品实验室内相对标准偏差分布

Fig. 1 摇 Distribution of relative standard deviation for standard sample in the same laboratory

(2)实际样品。5 省市 30 家实验室(4 家省级站、10 家地市级站、16 家县级站)对 1.1 ×

10^{-3} mg/L~5.52 mg/L 质量浓度范围的实际样品(主要为地表水样品,部分废水样品)进行了平行双样测定。对 154 组数据的统计分析表明,相对偏差(RD)与样品质量浓度关系不明显,在该质量浓度范围内,实际样品的 RD $\leq 30.0\%$ (包含统计样本比例约为 90%,见表 1),与文献 [7] 中的控制指标相比略高(见表 2)。

表 1 摇实际样品相对偏差统计数据

Table 1 摇 Relative deviation statistical data of samples

数据量 n /个	占总样本比例 ^① /%	相对偏差/%
131	85	≤ 22.0
138	90	≤ 30.0
146	95	≤ 37.3

①数据总量为 154 个。

表 2 摇相对偏差比较分析

Table 2 摇 Analysis of relative deviation

来源	质量浓度 ρ /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	相对偏差/%
该试验	$1.1 \times 10^{-3} \sim 5.52$	≤ 30
文献 [7]	0.05~1.0	≤ 25
	>1.0	≤ 15

2.1.2 摇实验室间相对标准偏差

75 家实验室(1 家省级站、48 家地市级站、26 家县级站)分别对 9 种质量浓度水平的标准样品进行测定,91 组有效数据分析表明,除 1.21 mg/L 样本外,其余样本的实验室间相对标准偏差(RSD')基本保持在相同的水平(RSD' $\leq 6.0\%$),分析统计数据见表 3。考虑到仪器稳定性及性能等方面的差异,当标准样品质量浓度为 0.3 mg/L~1.8 mg/L 时,建议控制 RSD' $\leq 10\%$ 。

表 3 摇标准样品实验室间相对标准偏差统计数据

Table 3 摇 Statistical data of relative standard deviation for standard samples from interlaboratory

标准样品质量浓度 ρ /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	实验室数 n /个	室间均值 ρ /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	室间标准偏差 ρ /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	RSD' /%
0.303 ± 0.014	3	0.298	0.005 29	1.8
0.593 ± 0.032	7	0.579	0.032 3	5.6
0.912 ± 0.033	19	0.896	0.037 8	4.2
0.996 ± 0.046	6	1.01	0.052 4	5.2
1.21 ± 0.05	6	1.33	0.141	10.6
1.37 ± 0.07	10	1.38	0.049 3	3.6
1.48 ± 0.07	19	1.47	0.044 9	3.1
1.56 ± 0.07	15	1.56	0.071 3	4.6
1.76 ± 0.08	6	1.70	0.079 3	4.7

2.1.3 重复性和再现性

共研究了 7 种质量浓度水平标准样品的重复性和再现性,数据见表 4。

表 4 重复性和再现性数据

Table 4 Repeatability and reproducibility data

标准样品质量浓度 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	实验室 数 $n / \text{个}$	测定次 数 / 次	重复性 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	再现性 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
0.593 ± 0.032	3	3	0.017 4	0.037 6
0.912 ± 0.033	6	3	0.029 3	0.166
0.996 ± 0.046	3	3	0.018 2	0.107
1.37 ± 0.07	6	3	0.016 2	0.149
1.48 ± 0.07	5	3	0.022 6	0.059 7
1.56 ± 0.07	5	7	0.076 1	0.108
1.76 ± 0.08	3	3	0.018 3	0.196

2.2 准确度

准确度指测试结果与接受参照值间的一致程度。它是反映分析方法或测量系统存在的系统误差和随机误差的综合指标,反映分析结果的可靠性。

2.2.1 相对误差

根据 80 家实验室 (1 家省级站、51 家地市级站、28 家县级站) 分别对 0.303 mg/L、0.593 mg/L、0.912 mg/L、0.996 mg/L、1.21 mg/L、1.37 mg/L、1.48 mg/L、1.56 mg/L 和 1.76 mg/L 共 9 种质量浓度水平标准样品的测定,91 个室内均值的相对误差 (RE) 分别为: -3.63% ~ -0.99%、-12.48% ~ 3.04%、-9.54% ~ 7.02%、-3.71% ~ 10.44%、-2.48% ~ 28.93%、-6.08% ~ 5.11%、-7.43% ~ 3.66%、-7.05% ~ 7.05% 和 -10.23% ~ 3.48%。研究表明,各质量浓度水平标准样品的相对误差之间没有显著性差异^[2],有 93.4% 的数据分布在 -7.4% ~ 7.1% 范围 (见图 2)。建议在 0.3 mg/L ~ 1.8 mg/L 范围内,控制 RE ≤ ±8.0%,与文献 [7] 中的控制指标大体一致。

2.2.2 加标回收率

实验室分析的准确度可以用实验室内加标回收来控制。空白样品、标准样品和实际样品的加标回收测试均采用与待测物形态相同的铅标准溶液,具体加标量根据样品质量浓度确定。2 个省份 3 家实验室 (3 家地市级站) 5 个省份 7 家实验室 (2 家省级站、5 家地市级站) 和 4 个省份 6 家实验室 (1 家省级站、5 家地市级站) 分别进行了空白加标平行测定 ($n = 7$),标准样品加标平行测定 ($n = 7$)

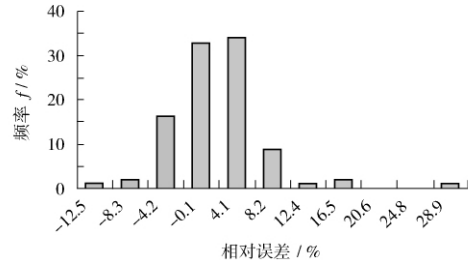


图 2 标准样品相对误差分布

Fig. 2 Distribution of standard sample relative error

和实际样品加标平行测定 (n 为 2 ~ 3),共得到数据 132 个,其分布见图 3。由图 3 可知,3 种加标试验数据的分布状态基本一致,空白加标回收率低于 100% 的比例略大。在实际工作中,建议控制加标回收率范围为 90% ~ 115%。

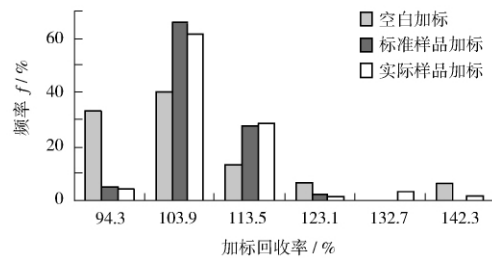


图 3 加标回收率数据分布

Fig. 3 Distribution of recovery data

3 结语

(1)通过对 0.5 mg/L ~ 1.8 mg/L 范围内 7 种质量浓度标准样品测定数据的分析,建议控制 RSD ≤ 5.0%。

(2)通过对 30 家实验室实际样品测定数据的分析,建议在 1.1×10^{-3} mg/L ~ 5.52 mg/L 范围内,控制 RD ≤ 30.0%。

(3)通过对 9 种质量浓度标准样品测定数据的分析,建议在 0.3 mg/L ~ 1.8 mg/L 范围内,控制 RSD' ≤ 10%。

(4)通过对 0.593 mg/L ~ 1.76 mg/L 范围内 7 种质量浓度水平标准样品的分析,重复性在 0.016 2 mg/L ~ 0.076 1 mg/L 范围内,再现性在 0.037 6 mg/L ~ 0.196 mg/L 范围内。

(5)通过对 9 种质量浓度标准样品测定数据的分析,建议在 0.3 mg/L ~ 1.8 mg/L 范围内,控制 (下转第 71 页)

[参考文献]

- [1] 摇奚旦立, 孙裕生, 刘秀英. 环境监测 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2004: 48-118.
- [2] 摇NI H G, LU F H, LUO X L, et al. Riverine inputs of total organic carbon and suspended particulate matter from the Pearly River Delta to the coastal ocean of south China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2008, 56 (6): 1150.
- [3] 摇陈亚妍, 张宏陶, 陈宋健, 等. 生活饮用水检验规范注解 [M]. 北京: 科学技术文献出版社, 2001: 153-155.
- [4] 摇国家环境保护总局《水和空气监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 3 版. 北京: 中国环境科学出版社, 1998: 236-239.
- [5] 摇文峰, 范莉, 尹辉, 等. 岷江成都段有机物污染调查 [J]. 环境监测管理与技术, 2005, 17 (3): 22-25.
- [6] 摇胡冠久. 浅谈环境有机污染物监测发展趋势 [J]. 环境监测管理与技术, 2010, 22 (3): 18-21.
- [7] 摇BATIOU C, EMBLANCH C, ANDREO B, et al. Use of total organic carbon (TOC) as tracer of diffuse infiltration in a dolomitic karstic system (The Nerja Cave (Andalusia), southern Spain) [J]. Geophysical Research Letters, 2003, 30 (22): 2179-2181.

- [8] 摇刘岩, 侯广利, 孙继昌, 等. 水质 TOC 分析方法的研究 [J]. 山东科学, 2005, 18 (5): 1-5.
- [9] 摇张亚明, 彭宝香, 陈志量, 等. TOC 分析仪在化学有机污染物中的监测与应用 [J]. 装备环境工程, 2007, 4 (1): 52-55.
- [10] 摇SONDERGAAND M, WILLIAMS P J B, CAUWET G, et al. Net accumulation and flux of dissolved organic carbon and dissolved organic nitrogen in marine plankton communities [J]. Limnology and Oceanography, 2000, 45 (10): 1097-1111.
- [11] 摇CAUWET G, DELIAT G, KRASDEV A, et al. Seasonal DOC accumulation in the Black Sea: a regional explanation for a general mechanism [J]. Marine Chemistry, 2002, 79 (1): 193-205.
- [12] 摇王昭, 王慧珍, 石建省, 等. 地下水有机污染物研究进展 [J]. 勘察科学技术, 2008, 26 (6): 23-27.
- [13] 摇郭华明, 王焰新. 地下水有机污染治理技术现状及发展前景 [J]. 地质科技情报, 1999, 18 (2): 69-72.

本栏目责任编辑薛光璞

(上接第 51 页)

RE ≤ ±8.0%。

(6)通过对空白样品、标准样品和实际样品加标回收数据的分析,建议控制加标回收率范围为 90%~115%。

致谢:

本文得到了江西省、江苏省、河南省、天津市、云南省、浙江省、黑龙江省、辽宁省、内蒙古自治区、宁波市、南京市、新乡市、九江市、南昌市环境监测中心(站)和环境保护部标准样品研究所等单位的大力支持,在此深表谢意!

[参考文献]

- [1] 摇戴秀丽. 悬浮液直接进样石墨炉原子吸收法测定湖泊底泥中

- 的铅 [J]. 环境监测管理与技术, 2002, 14 (1): 30-31.
- [2] 摇李国刚. 环境监测技术新进展 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [3] 摇国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [4] 摇陆燕宁. 实验室质量控制的探讨 [J]. 环境监测管理与技术, 1998, 10 (2): 40-41.
- [5] 摇夏新, 彭国华, 高尚银, 等. 重铬酸盐法测定水中 COD 质量控制指标研究 [J]. 中国环境监测, 2010, 26 (2): 26-29.
- [6] 摇蒋子刚. 分析检验的质量保证和计量认证 [M]. 上海: 华东理工大学出版社, 1998.
- [7] 摇中国环境监测总站《环境水质监测质量保证手册》编写组. 环境水质监测质量保证手册 [M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 1994.

· 简讯 ·

美培育出清除汞污染的细菌

科技日报消息, 受到汞污染的环境对人和许多生物都有害, 但一项新研究显示, 用转基因技术培育的一种细菌, 不仅在含高浓度汞的环境中存活, 还能清除汞, 减少污染。

美国波多黎各泛美大学的研究者在新一期英国《BMC 生物科技》杂志上报告说, 他们用转基因手段对一些细菌进行改造, 使其含有能生成金属硫化物和多磷酸盐激酶的基因。实验显示, 这种细菌能抵抗高浓度汞, 即使汞浓度达到致死普通细菌的 24 倍, 它仍能存活。此外, 这种细菌还能吸收环境中的汞, 将其转移到自己内部。实验显示, 在高浓度汞溶液中, 它可以在 5 天内从溶液中清除 80% 的汞。

领导研究的奥斯卡·鲁伊斯说, 这些转基因细菌不仅可用于清除环境中的汞污染, 而且在细菌内部逐渐聚集大量汞之后, 还可以设法回收这些汞, 供工业生产循环使用。

汞又称水银, 是常温下唯一的液态金属, 许多温度计中都含有汞。汞如果散布到环境中, 可以形成甲基汞等毒性物质, 通过呼吸道等途径侵入人体, 或是被动植物吸收再通过食物链传递给人, 造成汞中毒。

摘自 www.jshb.gov.cn 摇 2011-08-15