

对水质砷原子荧光光度法方法验证工作的探讨

潘娜

新疆兵团勘测设计院(集团)有限责任公司石河子分公司

DOI:10.12238/hwr.v5i6.3872

[摘要] 随着检测行业的快速发展,检验检测机构资质认定工作显为重要,其中方法验证工作成为实验室资质认定筹备工作中的重要分支,递交资质认定申请前必须对在实验室首次开展的检测方法进行方法验证,验证工作可从标准曲线、测定下限、检出限、正确度、精密度等几个方面进行,确保实验室方法验证工作可按资质认定评审要求有序开展。本文对方法验证的过程进行了阐述,以水质砷原子荧光光度法方法验证工作为例,论述了方法验证工作。

[关键词] 方法验证; 精密度; 检出限; 加标回收率; 测定下限; 最低检出浓度

中图分类号: TV5 文献标识码: A

Verification of fluorometric method of arsenic atoms

Na Pan

Shihezi Branch of Xinjiang Corps Survey and Design Institute (Group) Co., Ltd

[Abstract] With the rapid development of the testing industry, the qualification identification work of inspection and testing institutions is very important, among which the method verification work has become an important branch of the preparation work of laboratory qualification identification. Before submitting the first testing method carried out in the laboratory. The verification work can be carried out from the standard curve, lower limit, detection limit, accuracy and precision, etc., to ensure that the laboratory method verification work can be carried out in an orderly manner according to the requirements of qualification identification evaluation. This paper takes the process of the method verification as an example.

[Key words] method verification; precision; detection limit; calibration recovery rate; measurement lower limit; minimum detection concentration

前言

目前方法验证工作已广泛运用到实验室,验证了在该实验室具备的仪器设备 & 环境条件下的适用性及操作性,更好地指导实验室人员开展方法验证工作。

1 方法的基本要素

1.1 方法原理:前处理后的样品经过自动进样器进入原子荧光光度计,在酸性条件的硼氢化钾还原作用下,生成氢化物(砷化氢),氢化物在氩氢火焰中形成基态原子,其基态原子受元素(砷)灯发射光的激发产生原子荧光,原子荧光强度与样品中待测元素含量在一定范围内呈正比。

1.2 适用范围:本方法主要用于地表水、地下水、生活污水、工业废水[2]。

1.3 标准文本。(1)GB/T 21191 原子荧光光谱仪;(2)HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范;(3)HJ/T 164 地下水环境监测技术规范;(4)HJ 493 水质 样品的保存和管理技术规范;(5)HJ 494 水质采样技术指导。

2 设备设施及环境

2.1 方法验证场地:理化室和光谱室。
2.2 方法验证环境:环境整洁、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。

2.3 仪器和设备:(1)原子荧光光度计:仪器性能指标应符合GB/T 21191 的规定;(2)元素灯(砷)。

2.4 试剂和材料:盐酸(优级纯)、氢氧化钾(优级纯)、硼氢化钾(优级纯)、硫

脲(优级纯)、氩气($\geq 99.9992\%$)、抗坏血酸(优级纯),试剂配制均使用超纯水做为溶剂。

3 人员

现场采样人员必须具有考核认证的(水质)采样上岗证,熟练水质采样的流程,掌握现场采样各类水质的布点要求。实验室分析人员应熟练掌握仪器设备操作流程,持有(原子荧光光度计)分析项目上岗证。方法验证人员具备开展新项目的检测能力,熟悉《环境监测分析方法标准制定技术导则》HJ 168-2020 中对实验室首次开展新方法验证的要求。

4 样品的采集

样品采集按照HJ/T 91和HJ/T 164 的相关规定进行采样。采集样品时,至少两

个现场采样人员在场, 采样容器用待采样样品同化3次, 1L水样中加入2mL盐酸, 进行酸化处理, 样品保存按照HJ493进行, 可保存14d。

5 方法验证原始数据

5.1标准曲线。根据标准要求, 配制6个含量分别为0、1.0、2.0、4.0、8.0、10.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准系列, 使用原子荧光光度计分别测定荧光值, 对应的荧光值分别为0.00、61.41、120.57、256.52、528.22、668.51。横坐标为样品浓度($\mu\text{g/L}$), 纵坐标为相对应的荧光值, 形成工作曲线, $a=7.1546$; $b=67.1261$; $r=0.9998$, 符合标准规范的要求, 可进行下一步方法验证工作。

5.2检出限和最低检出浓度。

5.2.1检出限(MDL): 本检测机构仪器设备、环境条件满足要求, 对检出限4倍的水质样品进行11次平行测定, 1.176 $\mu\text{g/L}$ 、1.204 $\mu\text{g/L}$ 、1.158 $\mu\text{g/L}$ 、1.080 $\mu\text{g/L}$ 、1.149 $\mu\text{g/L}$ 、1.182 $\mu\text{g/L}$ 、1.224 $\mu\text{g/L}$ 、1.128 $\mu\text{g/L}$ 、1.177 $\mu\text{g/L}$ 、1.203 $\mu\text{g/L}$ 、1.159 $\mu\text{g/L}$, 测得 $\text{MDL}=0.11\mu\text{g/L}$, $\text{MDL}\leq 0.3\mu\text{g/L}$ (方法检出限)。

5.2.2检出限计算公式:

$$\text{MDL} = t_{(n-1, 0.99)} \times S$$

式中: MDL——方法检出限;

n ——样品的平行测定次数;

t ——自由度为 $n-1$, 置信度为99%时的 t 分布值(单侧);

S —— n 次平行测定的标准偏差。

其中, 当自由度为 $n-1$, 置信度为99%时的 t 值可参考表A.1取值。

5.2.3最低检出浓度: 最低检出浓度为检出限的4倍, $0.11\mu\text{g/L} \times 4 = 0.44\mu\text{g/L}$, 小于该方法的最低检出浓度, 满足要求。

6 精密度的验证

6.1方法验证中精密度实验应采用高(校准曲线线性范围上限90%附近的浓度或含量)、中(校准曲线中间点附近浓度或含量)、低(测定下限附近的浓度或含量)3个不同浓度的样品, 按标准中样品分析步骤对每个样品至少平行测定6次, 分别计算各浓度样品测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。

6.2按照样品分析步骤, 连续6次测定其中一个样品的浓度, 从高、中、低三个不同浓度进行验证:

| 平行号 | 试样 | | | |
|-------------------------------------|-----|--------|-------|-------|
| | 低浓度 | 中浓度 | 高浓度 | |
| 测定结果(μ) | 1 | 1.176 | 3.911 | 7.938 |
| | 2 | 1.204 | 3.884 | 7.856 |
| | 3 | 1.158 | 3.849 | 7.948 |
| | 4 | 1.1182 | 3.896 | 7.904 |
| | 5 | 1.177 | 3.885 | 7.903 |
| | 6 | 1.203 | 3.875 | 7.914 |
| 平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$) | | 1.183 | 3.883 | 7.910 |
| 标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$) | | 0.018 | 0.021 | 0.032 |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | | 1.5 | 0.54 | 0.41 |

7 正确度的验证

7.1质控样: 按照HJ168标准相关要求, 连续6次测定质控样浓度, 稀释成高、中、低三个不同浓度进行验证, 其测定结果均在质控样不确定范围之内。

7.2加标回收率: 按照标准规范的适用范围, 分别对地表水、地下水、污水实际样品进行6次测定, 验证其样品的精密度, 依据实际样品的含量, 确定样品的加标量, 进行加标回收测定, 用加标后的含量减去实际样品的含量得出加标回收率。

8 小结

8.1检出限: 按照样品分析步骤, 对

检出限4倍的水质样品进行11次平行测定, 得出检出限 $\text{MDL}=0.11\mu\text{g/L}$, $\text{MDL}\leq 0.3\mu\text{g/L}$, 符合要求。

8.2精密度: 根据HJ168-2020精密度的验证要求, 连续6次分别测定高、中、低三个不同浓度, 其相对标准偏差为1.5%、0.54%、0.41%, 符合 $\leq 20\%$ 的要求。

8.3正确度: 根据HJ168-2020正确度的验证要求, 连续6次测定三个不同浓度, 其测定结果均在质控样测定范围内。

8.4实际样品测试及加标回收率: 按照分析方法适用范围对实际地表水、地下水、污水样品均进行6次平行测定, 且分别对地表水、地下水、污水进行加标回收测定, 加标回收率符合相关标准要求。

9 结束语

实验室从人、机、料、法、环、测等六个方面进行了方法验证工作, 仪器设备、环境、及试剂材料均符合标准要求, 验证人员具备开展水质砷的检测能力, 验证结果也均满足水质砷检测方法HJ694-2014的要求, 实验室具备水质砷的检测能力, 方法验证工作在实验室可有效开展。

【参考文献】

[1]HJ168-2020.环境监测分析方法标准制定技术导则[S].北京:中国环境出版社,2020.

[2]HJ 694-2014.水质汞、砷、硒、铋和锑的测定原子荧光法[S].北京:中国环境科学出版社,2014.

[3]HJ493-2009.水质样品的保存和管理技术规定[S].北京:中国环境科学出版社,2009.

作者简介:

潘娜(1994--)女,汉族,甘肃武威人,本科,助理工程师,从事环境检测工作。