

火焰原子吸收分光光度法检测金属元素的方法验证

刘庆^{1,2,3,4*}, 王昭^{1,2,3,4}

¹陕西地建土地工程技术研究院有限责任公司, 陕西 西安

²陕西省土地工程建设集团有限责任公司, 陕西 西安

³自然资源部退化及未利用土地整治工程重点实验室, 陕西 西安

⁴陕西省土地整治工程技术研究中心, 陕西 西安

Email: *553664133@qq.com

收稿日期: 2020年9月22日; 录用日期: 2020年10月8日; 发布日期: 2020年10月15日

摘要

本文对火焰原子吸收分光光度法测定水质中钾、钠、铁元素方法的检出限、精密度、准确度进行方法验证, 探讨火焰原子吸收分光光度仪测定水质中钾、钠、铁元素的可行性。结果表明, 火焰原子吸收分光光度法测定水质中钾、钠、铁元素在0~500 mg/L的浓度范围内具有线性关系, 相关系数均在0.999以上, 检出限分别是0.02 mg/L、0.01 mg/L、0.03 mg/L, 检出下限分别是0.08 mg/L、0.04 mg/L、0.12 mg/L, 准确度、精密度结果符合《水质 钾和钠的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB 11904-1989)和《水质 铁、锰的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB 11911-1989)中的要求, 故两种方法均满足实验室要求。

关键词

火焰原子吸收分光光度仪, 方法验证, 检出限, 精密度

Flame Atomic Absorption Spectrophotometry to Detect Metal Elements Method Verification

Qing Liu^{1,2,3,4*}, Zhao Wang^{1,2,3,4}

¹Institute of Land Engineering and Technology, Shaanxi Provincial Land Engineering Construction Group Co., Ltd., Xi'an Shaanxi

*通讯作者。

²Shaanxi Provincial Land Engineering Construction Group Co., Ltd., Xi'an Shaanxi

³Key Laboratory of Degraded and Unused Land Consolidation Engineering, The Ministry of Natural Resources, Xi'an Shaanxi

⁴Shaanxi Provincial Land Consolidation Engineering Technology Research Center, Xi'an Shaanxi
Email: *553664133@qq.com

Received: Sep. 22nd, 2020; accepted: Oct. 8th, 2020; published: Oct. 15th, 2020

Abstract

In this paper, the detection limit, precision and accuracy of the method for the determination of potassium, sodium and iron in water by flame atomic absorption Spectrophotometer were verified, the feasibility of determination of potassium, sodium and iron in water by flame atomic absorption spectrophotometer was discussed. The results showed that flame atomic absorption spectrophotometry for the determination of potassium, sodium and iron in water had a linear relationship in the concentration range of 0 - 500 $\mu\text{g/L}$, and the correlation coefficients are all above 0.999, the detection limits were 0.02 mg/L, 0.01 mg/L, 0.03 mg/L, respectively, and the lower limits were 0.08 mg/L, 0.04 mg/L, 0.12 mg/L, respectively, the results of accuracy and precision meet the requirements of water quality, potassium and sodium determination, flame atomic absorption Spectrophotometer (GB 11904-1989) and water quality determination of iron and Manganese, flame atomic absorption Spectrophotometer (GB 11911-1989), therefore, the two methods both meet the requirements of the laboratory.

Keywords

Flame Atomic Absorption Spectrophotometer, Method Validation, Detection Limit, Degree of Precision

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

标准方法是指由公认机构经过评价确认后向社会公开发布的技术规范文件,是实验室实施检验检测工作的主要依据[1] [2]。《实验室资质认定评审准则》中规定:“实验室应确认能否正确使用所选择的新方法”[3],即实验室在使用标准方法进行检测前需要验证实验室使用标准方法的技术能力是否达到了标准的规定要求。目前,利用原子吸收光谱仪方法测量金属元素已经广泛应用于实验室的检测工作中[4]-[13],杨慧[4]对火焰原子吸收分光光度法测定水质总铬的方法适用性验证,王冬丽等[5]利用火焰原子吸收光谱法测定金矿石中金的含量。为满足检测工作需要,保证实验室检测方法的准确性和有效性,本文从仪器设备、试剂器皿及环境设施等方面是否满足《水质 钾和钠的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB 11904-1989)和《水质 铁、锰的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB 11911-1989)的技术要求进行验证,确保该方法在本实验室分析工作中的适用性,从而保证检测数据准确性。

2. 实验方法

2.1. 主要仪器与试剂耗材

原子光谱分析法通常包括原子吸收光谱分析法(AAS)、原子发射光谱分析法(AES)、原子荧光分析法(AFS)和原子质谱分析法(AMS) [14], 本文利用 ZEE nit 700P 型原子吸收光谱仪采用原子光谱分析法中的原子吸收光谱分析法检测金属元素。ZEE nit 700P 型原子吸收光谱仪是德国耶拿分析仪器股份公司最新推出的火焰—石墨炉联用原子吸收光谱仪[15], 该仪器几乎包含了现有同类仪器的所有先进技术, 如“横向加热石墨炉”、“三磁场塞曼和氩空心阴极灯扣背景”、“直接固体进样”等新技术, 是一种基于待测基态原子对特征谱线的吸收的分析方法检测相应元素含量的仪器[16], 大约可测 70 多种元素, 测量精度可达到 1% RSD [15], 样品的前处理相对较简单, 仪器的操作和数据处理也较为简单, 其广泛应用在地质、水利、化工、医学和环保等学科的研究和生产中[17]。

实验所需的辅助设备: 万分之一天平 BSA224S-CW, 百分之一天平 BSA2202S-CW, Milli-Q 超纯水处理系统等。

试剂耗材: 浓硝酸(国药集团化学试剂有限公司 优级纯), 浓盐酸(国药集团化学试剂有限公司 优级纯), 硝酸铯(赫澎(上海)生物科技有限公司 分析纯), 水中钾溶液标准物质 GBW(E)082776, 水中钠溶液标准物质 GBW(E)082775, 水中铁溶液标准物质 GBW(E)083185。

2.2. 试样制备

钾、钠元素待测液制备: 若对样品中钾钠浓度大体已知, 可直接取样, 或者采用次灵敏线测定先求得其浓度范围, 再分取一定量(一般为 2~10 mL)的样品于 50 mL 容量瓶中, 加 3.0 mL 硝酸铯溶液, 用水稀释至标线, 摇匀。

铁元素待测液制备: 混匀样品分取适量于烧杯中, 每 100 mL 水样加 5 mL 硝酸, 置于电热板上在近沸状态下将样品蒸至近干, 冷却后再加入硝酸重复上述步骤一次, 至消解完全, 加氯化钙溶液 1 mL, 以盐酸溶液稀释至标线。同时用纯水做空白实验, 采用相同的步骤, 测定空白。

2.3. 仪器的准备

将待测元素灯装在灯架上, 经预热稳定后, 按选定的波长, 灯电流, 狭缝, 观测高度, 空气及乙炔流量等各项参数进行点火测量。点火后, 在测量前, 先以硝酸溶液喷雾 5 min, 以清洗雾化系统。

2.4. 校准曲线的绘制

配置浓度分别为 0、1.00、2.00、3.00、4.00 mg/L 钾标准曲线, 0、0.20、0.60、1.00、1.50、2.00 mg/L 钠标准曲线, 0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00 mg/L 铁标准曲线, 绘制钾、钠及铁校准溶液吸光度与对应浓度的校准曲线。

3. 结果分析

3.1. 方法的相关性分析

以测得的信号强度为纵坐标, 浓度(mg/L)为横坐标绘制标准曲线。对钾、钠、铁元素绘制标准曲线, 相关系数如表 1。

火焰原子吸收分光光度法测定水质钾、钠、铁的标准曲线相关系数分别为 0.999、0.999、0.999, 均满足《水质 钾和钠的测定 火焰原子吸收分光光度法 GB 11904-1989》和《水质 铁、锰的测定 火焰原子吸收分光光度法 GB 11911-1989》中相关系数大于等于 0.999 的要求。

Table 1. Status of standard curve fitting**表 1.** 标准曲线拟合状况

元素	标准曲线浓度点(mg/L)	校准曲线方程	相关系数	方法要求	是否满足方法要求
钾	0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0	$y = (0.1222 + 0.9489x)/(1 + 0.5873x)$	0.999		满足
钠	0, 0.2, 0.6, 1.0, 1.5, 2.0	$y = 0.0580 + 1.15560x - 0.2421x^2$	0.999	≥ 0.999	满足
铁	0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0	$y = -0.0025 + 0.1627x - 0.0075x^2$	0.999		满足

3.2. 方法的检出限和检出下限

根据《环境监测分析方法标准制修订 技术导则》(HJ 168-2010 相关规定[18]-[23])。按照样品分析的全部步骤进行测定,对浓度含量为估计方法检出限 2~5 倍的样品进行 7 次平行测定,计算 7 次平行测定的标准偏差,按公式 1 计算方法检出限。数据汇总表见表 2。

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

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%的 t 分布(单侧);

S — n 次平行测定的标准偏差。

其中,当自由度为 6 时,置信度为 99%的 t 值为 3.143。

以火焰原子吸收分光光度法测定水质中钾、钠、铁的检出限分别为 0.02 mg/L、0.01 mg/L、0.03 mg/L,测定下限分别为 0.08 mg/L、0.04 mg/L、0.12 mg/L,均满足《水质 钾和钠的测定 火焰原子吸收分光光度法 GB 11904-1989》中(检出限:钾 0.05 mg/L、钠 0.01 mg/L、检出下限:钾 0.20 mg/L、钠 0.04 mg/L)和《水质 铁、锰的测定 火焰原子吸收分光光度法 GB 11911-1989》中(检出限 0.03 mg/L,测定下限 0.12 mg/L)对相对应元素检测检出限的要求。

Table 2. Test data table of detection limit and determination lower limit**表 2.** 方法检出限、测定下限测试数据

平行样品编号	元素			
	钾	钠	铁	
1	0.336	0.171	0.334	
2	0.328	0.168	0.333	
3	0.334	0.167	0.338	
测定结果 (mg/L)	4	0.335	0.167	0.352
	5	0.326	0.168	0.344
	6	0.330	0.167	0.334
	7	0.331	0.165	0.336
平均值 \bar{x} (mg/L)	0.33	0.17	0.34	
标准偏差 s (mg/L)	0.004	0.002	0.007	
t 值	3.143	3.143	3.143	
检出限(mg/L)	0.02	0.01	0.03	
测定下限(mg/L)	0.08	0.04	0.12	

3.3. 方法精密度的验证

实验室分别对 3 个含量水平的水样加入对应元素标液, 按照样品分析的全部步骤进行测定, 每个样品平行测定 6 次, 数据汇总表详见表 3。分别计算不同样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

Table 3. Precision test data

表 3. 精密度测试数据

平行样品编号	测定结果(mg/L)						平均值(mg/L)	标准偏差 s (mg/L)	相对标准偏差 RSD (%)
	1	2	3	4	5	6			
浓度 1	1.494	1.498	1.502	1.503	1.506	1.51	1.5	0.006	0.38
钾 浓度 2	2.072	2.077	2.089	2.089	2.09	2.101	2.09	0.01	0.50
浓度 3	2.886	2.864	2.866	2.862	2.857	2.884	2.87	0.012	0.42
浓度 1	0.251	0.246	0.246	0.25	0.249	0.248	0.25	0.002	0.82
元素 钠 浓度 2	0.939	0.948	0.945	0.93	0.956	0.939	0.94	0.009	0.93
浓度 3	1.772	1.756	1.785	1.741	1.777	1.777	1.77	0.016	0.93
浓度 1	0.763	0.762	0.762	0.764	0.754	0.753	0.76	0.005	0.62
铁 浓度 2	1.522	1.524	1.508	1.513	1.51	1.522	1.52	0.007	0.46
浓度 3	4.868	4.838	4.784	4.822	4.776	4.776	4.81	0.038	0.79

对于 3 个钾含量水平为 1.50 mg/L、2.00 mg/L、3.00 mg/L 的实际样品进行测定, 相对标准偏差分别为: 0.38%、0.50%、0.42%。对于 3 个钠含量水平为 0.25 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L 的实际样品进行测定, 相对标准偏差分别为: 0.82%、0.93%、0.93%。对于 3 个铁含量水平为 1.00 mg/L、1.50 mg/L、5.00 mg/L 的实际样品进行测定, 相对标准偏差分别为: 0.62%、0.46%、0.79%。以上皆满足《水质 钾和钠的测定 火焰原子吸收分光光度法 GB 11904-1989》中(相对标准偏差钾 0.50%、钠 1.52%)和《水质 铁、锰的测定 火焰原子吸收分光光度法 GB 11911-1989》中(相对标准偏差: 1.00%)对相应元素检测精密度的要求。

3.4. 方法准确度的验证

实验室使用实际样品加标进行测定确定准确度[21] [22]。对 3 个含量水平的实际样品水样进行加标测定, 按照样品分析的全部步骤进行测定, 每个样品平行测定 6 次, 数据汇总表详见表 4。分别计算不同浓度加标样品的平均值、加标回收率等各项参数。

Table 4. Labeled test data of real samples

表 4. 实际样品加标测试数据

元素	样品名称	钾			钠			铁			
		1	2	3	1	2	3	1	2	3	
测定结果 (mg/L)	1	加标前	0.328	0.505	1.538	0.168	0.251	0.843	1.522	2.786	4.65
		加标后	0.708	0.81	2.106	0.985	1.384	1.645	1.97	3.732	5.602
	2	加标前	0.334	0.507	1.529	0.167	0.246	0.839	1.524	2.788	4.644
		加标后	0.714	0.806	2.09	0.99	1.37	1.674	1.961	3.7	5.636

Continued

3	加标前	0.335	0.496	1.503	0.167	0.246	0.83	1.508	2.782	4.62
	加标后	0.711	0.811	2.077	0.972	1.355	1.663	1.959	3.72	5.674
4	加标前	0.326	0.502	1.494	0.168	0.25	0.839	1.513	2.788	4.552
	加标后	0.709	0.805	2.101	0.978	1.342	1.665	1.997	3.676	5.652
5	加标前	0.33	0.499	1.472	0.167	0.249	0.831	1.51	2.83	4.586
	加标后	0.685	0.8	2.067	0.99	1.366	1.667	1.981	3.682	5.546
6	加标前	0.331	0.503	1.444	0.165	0.248	0.831	1.522	2.812	4.598
	加标后	0.703	0.802	2.036	1.001	1.362	1.643	1.967	3.678	5.512
平均值 mg/L	加标前	0.33	0.5	1.5	0.17	0.25	0.84	1.52	2.8	4.61
	加标后	0.7	0.81	2.08	0.99	1.36	1.66	1.97	3.7	5.6
检测加标量		0.0146	0.019	0.027	0.042	0.0695	0.043	4.25	8.2	10.58
目标加标量		0.015	0.02	0.026	0.04	0.07	0.045	4.20	8.0	11.0
加标回收率 P_i (%)		97.47	94.81	102.81	104.84	99.32	95.24	101.2	102.5	96.2

对于 3 个浓度水平为 0.33 mg/L、0.50 mg/L、1.50 mg/L 的实际样品以火焰原子吸收分光光度法进行了加标测定,加标量分别为 0.015 mg、0.020 mg、0.026 mg,加标回收率分别为: 97.47%、94.81%、102.81%。对于 3 个浓度水平为 0.17 mg/L、0.25 mg/L、0.84 mg/L 的实际样品以火焰原子吸收分光光度法进行了加标测定,加标量分别为 0.040 mg、0.070 mg、0.045 mg,加标回收率分别为: 104.84%、99.32%、95.24%。加标回收率均满足《水质 钾和钠的测定 火焰原子吸收分光光度法 GB 11904-1989》(加标回收率: 钾 99.60% ± 5.36%; 钠 100.13% ± 5.08%)和《水质 铁、锰的测定 火焰原子吸收分光光度法 GB 11911-1989》中(加标回收率 93.3%~102.5%)中的准确度要求。

4. 结论

实验室分别对火焰原子吸收分光光度法测定水质中的钾、钠、铁方法中的线性关系、检出限、精密度、准确度做方法验证,其中钾、钠、铁的相关性关系良好,相关系数均 > 0.999,检出限分别为 0.02 mg/L、0.01 mg/L、0.03 mg/L,测定下限分别为 0.08 mg/L、0.04 mg/L、0.12 mg/L,分别对 3 个含量水平的样品进行精密度检测,相对标准偏差均满足标准方法精密度的要求,对 3 个含量水平的实际样品水样进行加标测定,加标回收率均满足标准方法中的准确度要求,综上所述,实验室对火焰原子吸收分光光度法测定水质中的钾、钠、铁做方法验证,其线性关系、检出限、准确度及精密度均符合《水质 钾和钠的测定 火焰原子吸收分光光度法 GB 11904-1989》和《水质 铁、锰的测定 火焰原子吸收分光光度法 GB 11911-1989》方法要求。故利用原子吸收火焰光谱仪方法检测水质中钾、钠、铁在本实验室可行。

参考文献

- [1] 夏新, 姜晓旭, 邹家素, 等. 《环境监测, 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)对土壤环境监测标准制修订适用性探讨[J]. 环境监控与预警, 2018, 10(6): 32-35+43.
- [2] 吴文晖, 于勇, 雷晶, 等. 我国环境监测方法标准体系现状分析及建设思路[J]. 中国环境监测, 2016, 32(1): 18-22.
- [3] 国家认证认可监督管理委员会. 实验室资质认定评审准则[M]. 北京: 中国计量出版社, 2010.
- [4] 杨惠. 火焰原子吸收分光光度法测定水质总铬的方法适用性验证[J]. 江西化工, 2018(1): 61-62.
- [5] 王冬丽, 伍晓丽, 杨继德. 火焰原子吸收光谱法测定金矿石中金的含量[J]. 科技经济导刊, 2018, 26(25): 132.

- [6] 景丽洁, 马甲. 火焰原子吸收分光光度法测定污染土壤中 5 种重金属[J]. 中国土壤与肥料, 2009(1): 74-77.
- [7] 卢邦俊, 方军毅. 火焰原子吸收分光光度法测定土壤中的钴[J]. 现代农业科技, 2016(1): 224+226.
- [8] Zeynep, T., Tuğçe, U., Fatih, E., Gülhan, B.E. and Sezgin, B. (2020) A Green, Accurate and Sensitive Analytical method Based on Vortex Assisted Deep Eutectic Solvent-Liquid Phase Microextraction for the Determination of Cobalt by Slotted Quartz Tube Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Food Chemistry*, **310**, Article ID: 125825. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125825>
- [9] 王丽丽, 赵超, 陈姗姗, 等. 原子吸收光谱法测定铁含量的方法验证[J]. 中国检验检疫, 2018, 26(5): 15-17.
- [10] 陈斌生. 氢氧化镁共沉淀——原子吸收分光光度法测定水中铜、铅、镉、铁、锰方法验证[J]. 中国公共卫生, 1993(S1): 63-63.
- [11] 冯忠海, 吴木生, 黄日生, 等. 火焰原子吸收光谱法测定工作场所空气中钾及其化合物的方法验证[J]. 中国当代医药, 2019, 26(21): 168-170+174.
- [12] 范东升. 浅谈火焰原子吸收分光光度计应用重金属分析的优缺点[J]. 环境, 2013(S2): 9.
- [13] 许春生, 王益军. 调整火焰原子吸收分光光度计最佳状态的方法浅析[J]. 吉林水利, 2010(8): 9-10.
- [14] 侯贤灯. 原子光谱分析仪器部件和仪器研制[C]//中国化学会. 北京: 中国化学会, 2016: 95.
- [15] 丁怡鸣. 原子吸收光谱分析仪简介[J]. 西北地质, 2010(2): 43.
- [16] 苏晓舟, 罗国灵, 钟蝶娴. 德国耶拿 ZEE nit700 型原子吸收光谱仪维修二例[J]. 医疗装备, 2006, 19(7): 59-60.
- [17] 吴立毅, 王文民, 苏日格勒, 等. 火焰原子吸收分光光度计使用规范及日常维护[J]. 化工管理, 2018(30):20-21.
- [18] 鲁静, 付凌燕, 王旭. 质量分析方法验证中检出限和定量限测定方法探讨[J]. 中国药品标准, 2012, 13(1): 33-35.
- [19] 李宏, 鲍晓霞. 化学检测实验室的方法验证与确认[J]. 中国检验检疫, 2013(6): 36-38.
- [20] 张伟. 化学检测实验室的方法验证与确认[J]. 化工设计通讯, 2017(1): 103.
- [21] 侯雪, 郑卫东, 胡莉, 等. 浅析化学检测实验室的方法确认和方法验证[J]. 实验室研究与探索, 2016, 35(2): 255-258.
- [22] Dini, I., Seccia, S., Senatore, A., *et al.* (2020) Development and Validation of an Analytical Method for Total Polyphenols Quantification in Extra Virgin Olive Oils. *Food Analytical Methods*, **13**, 457-464. <https://doi.org/10.1007/s12161-019-01657-7>
- [23] Agnesod, D., De Nicolò, A., Simiele, M., Abdi, A.M., Boglione, L., Di Perri, G. and D'Avolio, A. (2014) Development and Validation of a Useful UPLC-MS/MS Method for Quantification of Total and Phosphorylated-Ribavirin in Peripheral Blood Mononuclear Cells of HCV+ Patients. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **90**, 119-126. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2013.11.027>