

石墨炉原子吸收法测定水中铅的方法验证

张雯雯

上海市奉贤区水文站，上海，201499；

摘要：目的：通过用生活饮用水标准检验方法 第 6 部分：金属和类金属指标 GB/T5750.6-2023（14.1）方法，测定水中铅的各项技术指标进行分析，确保实验室具备该方法检测能力，开展检测活动。方法：用生活饮用水标准检验方法 第 6 部分：金属和类金属指标 GB/T5750.6-2023（14.1）测定水中铅，对其标准曲线相关系数、检出限、测定下限、精密度和准确度进行分析，与实验室质量体系要求做对比，判定是否能够满足实验分析要求。结论：根据实际测定：标准曲线相关系数达到 0.999 以上，检出限、测定下限、精密度和准确度等各项分析技术指标均能够满足实验室分析要求，因此具备该方法的检测能力，可以开展检测活动。

关键词：原子吸收；石墨炉；铅；水

DOI：10.69979/3060-8767.25.03.054

序言

铅作为一种金属化学元素，存在于人类活动中的方方面面。同时，铅属于三大重金属污染物之一，人体多通过摄取食物、饮用自来水等方式把铅带入人体。世界卫生组织国际癌症研究机构将铅列在 2B 类致癌物清单中。铅是地表水重要检测项目之一，本实验室主要使用石墨炉原子吸收法对铅进行检测，对此进行方法验证。

1 标准方法使用范围

方法名称及编号：生活饮用水标准检验方法第 6 部分：金属和类金属指标 GB/T5750.6-2023（14.1）（铅无火焰原子吸收分光光度法）；适用范围：生活饮用水和水源水；方法测定下限：2.5 μ g/L；波长：283.3nm。

2 方法原理

样品经适当处理后，注入石墨炉原子化器，所含的金属离子在石墨管内经原子化高温增发解离为原子蒸气。待测元素的基态原子吸收来自同种元素空心阴极灯发射的共振线，其吸收强度在一定范围内与金属浓度成正比。

3 方法验证情况

3.1 实验室基本情况

3.1.1 仪器设备情况

仪器名称：原子吸收光谱仪；规格型号：PinAAcle 900T；性能状况：范围：189-900nm；狭缝：0.2-2.0nm。

3.1.2 标准物质及试剂情况

水中铜铅镉锌镍标准物质（1.00 mg/L $\pm$ 0.06 mg/L）由上海市计量测试技术研究院提供；铅标准样品（0.297 mg/L $\pm$ 0.012mg/L、0.448 mg/L $\pm$ 0.020mg/L、0.259 mg/L $\pm$ 0.014mg/L）环境保护部标准样品研究所提供，使用时用 1%硝酸（优级纯）稀释；实验用水为超纯水。

3.1.3 环境及仪器工作条件情况

此方法在常温常压下操作，要求室内清洁，无腐蚀、污染和振动，不受强烈日光直接照射，检测时按照温湿度控制要求进行控制室温并做好记录。测定铅的仪器参数见表 3-1。使用气体为氩气，压力为：350-400 kPa，纯度要求>99.999%；空心阴极灯应提前预热 15~30min 钟；灯电流为：10 mA；狭缝宽度：0.7 nm。

表 3-1 仪器程序升温参数

step	Temp(℃)	Ramp Time	Hold Time	Internal Flow
1	130	5	30	250
2	180	15	30	250
3	500	10	20	250
4	1600	0	5	0
5	2450	1	3	250

3.2 验证过程

3.2.1 标准曲线、方法检出限、测定下限测试数据

1. 标准曲线的绘制

配置铅标准使用溶液，使用液浓度为 50.0 μ g/L。设置仪器方法参数，曲线浓度为 0.00 μ g/L、2.50 μ g/L、5.00 μ g/L、10.0 μ g/L、20.0 μ g/L、30.0 μ g/L 和 40.0 μ g/L。

/L。

仪器参数设定后依次吸取 20μL 试剂空白，标准系列和样品，注入石墨管，记录吸收峰高或峰面积。

表 3-2 标准曲线测试数据表

编号	浓度(μg/L)	吸光度(A)	A-A0
空白	0.00	0.0000	-
标 1	2.50	0.0113	0.0113
标 2	5.00	0.0156	0.0156
标 3	10.0	0.0282	0.0282
标 4	20.0	0.0509	0.0509
标 5	30.0	0.0713	0.0713
标 6	40.0	0.0926	0.0926
a=5.835×10-3，b=2.184×10-3，R≥0.999 曲线回归方程：C=457.9×(A-A0)-2.68			

结论：从以上检测结果可知，该方法的标准曲线相关系数 R≥0.999，满足要求。

2. 检出限、测定下线的测定

对空白进行 7 次测定：取 7 个 100mL 容量瓶，分别加入铅标准使用液（50.0 μg/L）5mL，加 1%硝酸溶液稀释至刻度线，制备浓度为 2.5μg/L 的样品，按照方法要求进行测定，计算方法检出限。

表 3-3 方法检出限、测定下限测试数据表

平行样品编号		空白试样
测定结果 (μg/L)	1	2.588
	2	2.387
	3	2.793
	4	2.616
	5	2.438
	6	2.693
	7	2.551
平均值 $\bar{x}$ (μg/L)		2.581
标准偏差 S		0.14
t 值		3.143
检出限 (μg/L)		0.44
测定下限 (μg/L)		1.8
GB/T5750.6-2023 方法 测定下限 (μg/L)		2.5

结论：通过以上结果可知，测试测定下限为 1.8μg/L，小于 GB/T5750.6-2023（14.1）方法测定下限 2.5μg/L，满足要求。

3.2.2 方法精密度测试数据

1. 有证标准物质/标准样品

配置低（2.5μg/L）、中（0.5C）、高（0.9C）浓度的

标准样品进行测定，分别做 6 个平行样。其中，C 为曲线最高点 40.0μg/L。

表 3-4 有证标准物质/标准样品精密度测试数据表

平行号		试样		
		浓度 1 (2.5μg/L)	浓度 2 (0.5Cμg/L)	浓度 3 (0.9Cμg/L)
测定结果 (μg/L)	1	2.588	21.51	36.87
	2	2.387	19.42	38.13
	3	2.793	19.28	37.90
	4	2.616	19.16	36.73
	5	2.438	19.67	36.82
	6	2.693	21.71	37.07
平均值 $\bar{x}$ (μg/L)		2.586	20.12	37.25
标准偏差 S (μg/L)		0.15	1.16	0.60
相对标准偏差 RSD (%)		5.80	5.77	1.61

结论：从检测结果可知，所测的低、中、高浓度标准样品的相对标准偏差分别为 5.80%、5.77 %和 1.61%，满足要求。

2. 实际样品

（1）样品采集、运输和保存

采样前，将所用聚乙烯瓶先用洗涤剂洗净，除去灰尘和油垢后用自来水冲洗干净，然后用质量分数为 10%的硝酸浸泡 8h 以上，取出沥尽后用自来水冲洗 3 次，并用纯水淋洗干净。

样品采集后立即加硝酸酸化，使 pH≤2。对样品运输和保存无特殊要求，一般为避光、防震、冷藏。本实验室样品采集、运输和保存能满足要求。

（2）试验中应注意的问题

本次方法验证会使用不同浓度的标样及水样，而石墨炉原子吸收分析过程中易受到玷污，试验过程的各环节都需要注意。首先应保证实验室环境的清洁，试验中使用的容量瓶、移液管等器皿的提前用可以用 1+1（体积比）的 HNO3 浸泡 1 天，再用去离子水反复淋洗后晾干。自动进样头易被污染，试验前可用 0.5 % HNO3 溶液冲洗。注意对排风系统的检查、确保冷却水打开并正常工作。做样之前应保持石墨锥的清洁及确认石墨管状态正常。

（3）地表水水样

对地表水：种福河远东路涵洞西水样（H003），分别平行取样 6 次，按照方法要求，进行测定。注：由于地表水（H003）未检出，因此用加标后水样地表水（H00301）进行实际水样精密度测试。

H00301: 于 100ml 容量瓶中取 20ml 铅标准使用液 (50.0 μ g/L) 加 1%硝酸溶液至刻度线, 配置中间使用液 1 (10.0 μ g/L)。取 10.00ml 中间使用液 1 (10.0 μ g/L) 加入 10.00ml 地表水 (H003)。

表 3-5 实际样品精密度测试数据表

平行样序号		H00301 (地表水)
测定结果 (μ g/L)	1	5.213
	2	5.324
	3	6.085
	4	5.970
	5	5.591
	6	5.932
平均值 $\bar{x}$ (μ g/L)		5.686
标准偏差 S (μ g/L)		0.36
相对标准偏差 RSD (%)		6.33

结论: 从检测结果可知, 所测的实际水样的相对标准偏差为 6.33%, 满足要求。

3.2.3 方法准确度测试数据

1. 有证标准物质/标准样品

对有证标准物质 200936 (稀释 20 倍)、200935 (稀释 25 倍) 及 200934 (稀释 10 倍) 分别平行取样 6 次, 按照方法要求进行测定。

表 3-6 有证标准物质/标准样品准确度测试数据表

平行样序号		有证标准物质/标准样品		
		标样 1	标样 2	标样 3
测定结果 (μ g/L)	1	12.41	18.47	28.76
	2	12.59	18.08	29.22
	3	12.80	18.10	29.08
	4	12.85	17.59	28.75
	5	12.93	18.69	28.83
	6	12.50	17.33	28.87
平均值 $\bar{x}$ (μ g/L)		12.68	18.04	28.92
有证标准物质/标准样品浓度 μ (μ g/L)		12.95 (No: 200936 稀释 20 倍)	17.92 (No: 200935 稀释 25 倍)	29.70 (No: 200934 稀释 10 倍)
相对误差 RE (%)		2.08	0.67	2.63

结论: 从检测结果可知, 所测的有证标准物质 200936 (0.259 $\pm$ 0.014 mg/L) 稀释 20 倍、200935 (0.448 $\pm$ 0.020 mg/L) 稀释 25 倍及 200934 (0.297 $\pm$ 0.012 mg/L) 稀释 10 倍, 检测结果均在证书所示范围内, 相对误差分别为 2.08%、0.67 %和 2.63%, 满足要求。

2. 实际样品加标回收

取 4.00ml 中间使用液 1 (10.0 μ g/L) 加入 6.00ml 地表水 (H00301), 平行取样 6 次, 按照方法要求, 分别进行测定; 计算加标回收率。

表 3-7 实际样品加标测试数据表

平行样序号		地表水 H00301	加标样品
测定结果 (μ g/L)	1	5.213	7.051
	2	5.324	7.021
	3	6.085	7.073
	4	5.970	7.212
	5	5.591	7.180
	6	5.932	7.194
平均值 $\bar{x}$ 、 $\bar{y}$ (μ g/L)		5.686	7.122
加标量 μ (ng)		40.0	
加标回收率 P (%)		92.8	

结论: 从检测结果可知, 所测的实际水样的加标回收率为 92.8%, 满足要求。

4 验证结论

表 4-1 GB/T5750. 6-2023 (14. 1) 方法要求和实验室实测值比较

指标	测定下限	精密度	准确度	
		样品含量 <0.1mg/L	相对误差	加标回收率
方法要求	2.5 μ g/L	/	/	/
实验室实测	1.8 μ g/L	1.61~6.33%	0.67%-2.63%	92.8%
SL219-2013 水环境监测规范要求	/	$\leq$ 20%	$\leq$ 15%	85.0%~115%
符合情况	符合	符合	符合	符合

根据以上对采样和分析设备的配备、标准物质、相关文件和标准、设施和环境条件等的验证, 对方法性能指标: 标准曲线相关系数达到 0.999 以上, 平行双样相对偏差小于 20%, 标准样品在参考值范围内且相对误差小于 15%, 加标回收率范围在 85.0%~115%之间; 以及通过对实际样品的进行验证, 实际测定的精密度、准确度等各项分析技术指标均能够满足分析要求, 证明所选择的检测参数对应的检测方法和检测领域是可行和有效的, 检测人员对检测方法的掌握是准确的, 因此实验室具备该方法的检测能力, 可以开展检测活动。

参考文献

- [1]黄媛媛. 原子吸收分光光度法测定水质中铜、锌、铅、镉的方法验证[J]. 当代化工研究, 2022 (21): 59-61.
- [2]辛瑞瑞, 张普及. 石墨炉原子吸收分光光度法测定清洁水中铜铅镉的方法研究[J]. 甘肃科技, 2021, 37 (16): 37-39.