

## 原子荧光光度法测定水中硒的精密度偏性试验分析

杨苗苗

漳卫南运河管理局水文处

DOI:10.32629/hwr.v4i1.2735

**[摘要]** 精密度偏性试验是实验室内质量控制的基础实验。采用空白检验、加标回收、变异检验、总标准差检验等精密度偏性试验方法对原子荧光光度法测定硒的准确性与精密度进行评价,并绘制质控图以分析试验数据的受控状态。结果表明:该方法测定硒不受水体干扰物质及环境条件的影响,实验人员具备相应的检测水平,检测数据准确可靠,整个分析过程均在质量控制范围内,说明实验室具备了相应的质量管理能力。

**[关键词]** 精密度偏性试验; 硒; 原子荧光光度法

精密度偏性试验是全面评定所选用标准分析方法的精密度和准确度的有效方法<sup>[1]</sup>。通过精密度偏性试验,可以评价分析人员的测试技术水平、实验室环境以及仪器设备性能等是否符合检测要求,还可以控制实验室内部和实验室之间的分析质量<sup>[2]</sup>。

原子荧光光度法是测定水中硒的标准方法,也是目前的主流检测方法,属于痕量检测。该方法需要使用原子荧光光度计,对仪器、实验室环境和操作人员的要求均很高。采用精密度偏性试验,可以检验方法和仪器在本实验室的适用性,以保证检测数据的准确可靠。

## 1 试验部分

### 1.1 试验方法及原理

#### 1.1.1 试验方法

本试验采用的分析方法为《水质硒的测定原子荧光光度法》(SL327.3-2005)。本标准适用于地表水、地下水、大气降水、污水及其再生利用水中硒的测定。方法检出限为0.3μg/L,在1-300μg/L测定范围内,线性良好,大于300μg/L的样品,可稀释后测定。

#### 1.1.2 试验原理

样品经预处理,各种形态的硒均转变成四价硒,加入硼氢化钾与其反应,生成气态氢化硒,用氢气将气态氢化硒载入原子化器进行原子化,以硒高强度空心阴极灯作激发光源,硒原子受光辐射激发产生荧光,检测原子荧光强度,利用荧光强度在一定范围内与溶液中硒含量成正比的关系计算样品中的硒含量。

#### 1.2 仪器和试剂

##### 1.2.1 仪器

AFS-9800型原子荧光光度计(北京海光); 硒高强度空心阴极灯; 常用玻璃量器。

##### 1.2.2 试剂

纯水; 盐酸(ρ=1.18g/mL); 5%盐酸溶液; 2%硼氢化钾溶液; 硒标准使用液(0.1mg/L)。

### 1.3 试验内容

(1)空白溶液: 分析实验用纯水。(2)0.1C标准溶液: C为分析方法中测定标准曲线的上限。(3)0.9C标准溶液。(4)天然水样: 取具有代表性的含有一定浓度的天然水样(岳城水库库心)。(5)加标天然水样: 在天然水样中加入一定浓度的硒标准溶液。(6)统一标样: 水中硒标准物质(浓度值: 19.7±2.2μg/L)。

### 1.4 测试过程

配置浓度分别0.0μg/L、4.0μg/L、8.0μg/L、12.0μg/L、16.0μg/L、20.0μg/L的系列溶液。

按照仪器操作规程,预热30min,接通气源、调整好出口压力,使用5%

盐酸溶液作为载流,按照仪器工作参数调整好仪器,测定硒标准工作曲线。

按前述测定程序,先测定样品空白,再按程序依次测定各试样的浓度。

## 2 结果与分析

### 2.1 校准曲线及各样品平行测定结果

对校准曲线进行线性检验,即检验校准曲线的精密度,分光光度法一般要求校准曲线的相关系数 $r \geq 0.999$ 。由标准曲线计算出 $r=0.9998$ ,满足校准曲线的线性要求。在线性合格的基础上,进行回归分析,得出回归方程:  $Y=114.754X-10.545$ 。再将截距与0进行t检验,经计算得 $t=0.8375$ ,查表可知 $t_{0.05}=2.7764$ ,即 $t < t_{0.05}$ ,表明在95%的置信水平上,截距与0无显著差异,回归方程可以使用。统一标样的所有测定结果都在规定的范围内( $\mu=19.7 \pm 2.2 \mu\text{g/L}$ ),同时相对误差值( $RE=-2.71\%$ )也较小。

### 2.2 精密度偏性检验

#### 2.2.1 空白批内标准差与方法检测限

空白试验主要用于扣除试样中试剂本底和计算分析方法检出限(MDL),也能反映仪器的噪声、试剂中的杂质、环境影响等因素对样品检测产生的综合影响程度<sup>[3]</sup>。检测限是指所用方法在给定的置信度内可从零浓度检测到待测物的最小量或浓度;在置信水平为95%时,样品测定值与零浓度样品测定值有显著差异即为检测限<sup>[4]</sup>。

表1中m为批数,n为每批测定次数,x为每批中单个测定值,X为每批总和,f=m(n-1)为自由度, $t_{\alpha}$ 是自由度为f时,显著性水平 $\alpha=0.05$ 的t值(单侧)。试验中m=6,n=2,由t表查得: $t_{\alpha}=1.943$ 。计算得空白批内标准偏差为0.0212,实验室内检出限质量浓度为0.1166μg/L,小于标准方法规定最低检出质量浓度0.3μg/L。结果表明:实验所用试剂无杂质影响,仪器噪声、环境因素及操作均符合标准方法要求,本实验室环境下的空白实验符合质量控制要求。

表1 空白批内标准差及检测限和加标回收率

项目	说明	结果	项目	说明	结果
空白批内标准差 $S_{ub}$	$\sqrt{\frac{\sum x^2 - 1/n \sum X^2}{m(n-1)}}$	0.0212	平均回收率	为6批加标水样回收率的总平均	96.7%
零浓度标准差	$\sqrt{2} \times S_{ub}$	0.0300	回收率合格检验	当 $95\% < P < 105\%$ 时,合格(是); 当P在此范围之外时,不合格(否)	是
检测限	$2t_{\alpha} \times \sqrt{2} \times S_{ub}$	0.1166			

表2 天然水样加标回收率

项目	1	2	3	4	5	6
加标回收率	94.6%	95.7%	94.8%	94.5%	100.7%	96.0%
	98.2%	101.8%	96.9%	98.2%	95.8%	93.4%
平均加标回收率	96.7%					

2.2.2 准确度分析

用加标试验求得回收率,与期望值比较,估计检测方法的准确性。通过加标水样与天然水样计算得知,6批试样的12个加标回收率位于93.4%~101.8%之间(表2),而且加标水样回收率的总平均值为96.7%(表2),符合《水环境监测规范》的85%<P<115%的要求,因此加标回收率检验结果为合格。这说明实验室测定数据的准确度可靠。

2.2.3 变异分析

试验数据的精密度可以用批内变异(a)和批间变异(b)来进行分析。批内变异(a)是指同一批测定结果的不一致,它是由操作中的随机误差引起的;批间变异(b)是不同批测定结果间存在差异,它是由条件变化、操作环境及样品本身的不稳定性而引起的。

试验变异显著性检验(F检验),当m=6,n=2时,自由度为 $f_{\text{内}}=m(n-1)=6$ , $F_{0.05}(5,6)=4.39$ , $F_{0.01}(5,6)=8.75$ 。经计算,各种溶液的F值均小于 $F_{0.05}$ ,变异评价结果为无显著性差异(表3),说明试验结果没有受到操作环境、条件变化的影响,实验室精密度较高。

表3 批内批间变异和总标准差

项目	说明	0.1C	0.9C	天然水样	加标水样	统一标样
批内变(a)	$\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 / [m(n-1)]$	$5.25 \times 10^4$	$1.07 \times 10^5$	$2.00 \times 10^4$	$3.58 \times 10^4$	$1.00 \times 10^5$
批间变(b)	$\sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{X})^2 / (m-1)$	$2.15 \times 10^4$	$2.24 \times 10^5$	$2.40 \times 10^4$	$5.50 \times 10^5$	$1.73 \times 10^5$
变异显著性检验(F检验)	当 $b/a < F_{0.05}$ 时,无显著性差(NS); 当 $F_{0.05} < b/a < F_{0.01}$ 时,显著性证据不足(*); 当 $b/a > F_{0.01}$ 时,有显著性差异(**)	NS	NS	NS	NS	NS
总变异(f)	$a+(b-a)/n$	$3.70 \times 10^4$	$1.65 \times 10^5$	$2.20 \times 10^4$	$2.07 \times 10^4$	$1.37 \times 10^5$
总标准差(S)	$\sqrt{f}$	0.0192	0.0407	0.0148	0.0144	0.1169
指标检出限(w)	测得浓度的5%或检出限两者的最大值为w	0.1054	0.8965	0.0225	0.0594	0.9583
总标准差检验	当 $S < w$ 时,总标准差合格(是); 当 $S > w$ 时,总标准差不合格(否)	是	是	是	是	是

2.2.4 干扰分析

通过总标准差S的计算和分析,来确定是否有干扰项。从表3检验结果可以看出,0.1C、0.9C、天然水样、加标水样和统一标样的总标准差(S)均小于5%的浓度值,检验结果合格,具有较好的精密度。由此说明,水样中不存在干扰物质,也没有受环境和检测条件的影响。

2.3 质量控制分析

质量控制是控制误差的一种手段,目的是要把分析误差控制在允许限度内,从而保证分析结果具有一定的精密度和准确度,使分析数据在规定

的置信水平内达到所要求的质量。

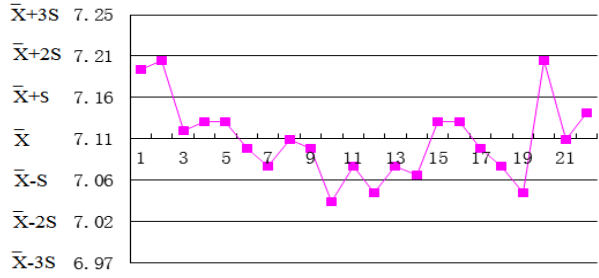


图1 质量控制图

经计算得,  $\bar{X}=7.11, S=0.045$ , 可得质控图(见图1)。图中,  $\bar{X}+3S$ 为上控制限,  $\bar{X}+2S$ 为上警告限,  $\bar{X}+S$ 为上辅助限,  $\bar{X}$ 为中心线,  $\bar{X}-S$ 为下辅助限,  $\bar{X}-2S$ 为下警告限,  $\bar{X}-3S$ 为下控制限。所有质控点全部落在上、下警告限以内,说明质控点分布在误差范围内;质控点随机分布在均值的两侧,落在上、下辅助线范围内的点数占总点数的73%,说明质控图分布合理,实验室内不存在影响结果准确性的因素,分析方法的随机误差也在规定范围内,分析中不存在显著的系统误差,测定过程处于受控状态。

3 结论

通过各方面指标的计算,分析了原子荧光光度法测定硒在实验室的精密度和准确度。结果表明,空白批内标准偏差为0.0212;实验室内检出限质量浓度为0.1166 $\mu\text{g/L}$ ,小于标准方法规定最低检出质量浓度0.3 $\mu\text{g/L}$ ,分析质量合格;加标回收率均位于93.4%~101.8%之间,符合加标回收的要求;对0.1C溶液、0.9C溶液、天然水样、加标天然水样、标样等分别进行变异显著性检验及总标准差检验均合格;质量控制图所有质控点全部落在上、下警告限以内,落在上、下辅助线范围内的点数占总点数的73%,分布合理。说明本实验室水中硒测定结果的准确度和精密度较可靠,且实验室仪器设备、检测人员、分析环境均符合要求。

【参考文献】

[1] 中国环境监测总站.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.

[2] 石冰,姚勇华.分光光度法测定氨氮的精密性偏性试验分析[J].现代农业科技,2012,(7):17-18.

[3] 沈家吉.EDTA 滴定法测定总硬度的精密性偏性试验分析[J].环境科学导刊,2015,34(3):107-110.

[4] 肖群.精密性偏性分析在水环境监测实验室质量控制中的应用[J].上海水务,2005,21(2):38-40.