

环境空气和废气颗粒物中砷、硒、铋、锑的测定方法验证及测量不确定度评估

靳燕 丁小祥

宁夏泽瑞隆环保技术有限公司

DOI:10.12238/eep.v3i10.1084

[摘要] 根据实验室质量管理相关要求,用“原子荧光法”测定环境空气和废气颗粒物中砷、硒、铋、锑,初次使用标准方法前,实验室从“人、机、料、法、环、测”六个方面进行方法验证,检出限、精密、准确度等各项指标均满足规定要求,并对检出限值附近监测数据进行测量不确定度评估。

[关键词] 实验室; 质量管理; 方法验证; 测量不确定度评估

中图分类号: O6-3 文献标识码: A

按照《检验检测机构资质认定能力评价检验检测机构通用要求》(RB/T214-2017)、《检验检测机构资质认定生态环境监测机构评审补充要求》等新规定,标准监测方法在初次使用前,实验室必须进行方法验证、评审、有效控制,包括对方法涉及的人员技术能力、设施和环境条件、采样及分析仪器设备、试剂材料、标准物质、方法性能指标、实际样品测定等,提供客观证据以证实实验室能够满足方法规定要求,具备开展新方法的能力。

作者结合多年实验室分析工作经验,依据《环境监测 质量管理技术导则》^[1]《环境监测分析方法标准制修订技术导则》^[2]《环境空气和废气监测质量保证手册》^[3]以环境空气和废气颗粒物中砷、硒、铋、锑四种元素的测定方法——原子荧光法(HJ1133-2020)为例,从新方法开展需要检测、验证的“人、机、料、法、环、测”六个因素及测量不确定度评估等方面详细阐述,以指导从事生态环境监测的实验室分析工作者开展相应工作,提高环境监测工作质量。

1 标准方法及要求

1.1方法名称:环境空气和废气颗粒物中砷、硒、铋、锑的测定原子荧光法。

1.2方法依据: HJ 1133-2020。

1.3适用范围:环境空气、无组织排放监控点空气和固定污染源有组织排放颗粒物。

1.4方法原理:用滤膜或滤筒采集空气或废气中颗粒物,样品经硝酸-盐酸混合酸消解后,进入原子荧光光谱仪,试样中的砷、硒、铋、锑在酸性条件下与硼氢化钾(或硼氢化钠)发生氧化还原反应,生成砷化氢、硒化氢、铋化氢、锑化氢气体,氢化物在氩氢火焰中形成基态原子,在元素灯(砷、硒、铋、锑)发射光的激发下产生原子荧光,在一定浓度范围内原子荧光强度与试液中元素的含量成正比。

2 仪器设备与试剂

2.1吉天AFS-933原子荧光光度计(检定时间2020.6.2)。

2.2 F1024B万分之一分析天平(检定时间2020.6.2)。

2.3电热加热板(校准时间2020.6.2)。

2.4崂应2050型空气/智能TSP综合采样器(校准时间2020.6.2)。

2.5 ZR-3260型自动烟尘烟气测试仪(校准时间2020.6.2)。

2.6单标线吸量管、分度吸量管、容量瓶(检定时间2020.6.2)。

2.7砷、硒、铋、锑标准溶液。购买市售有证标准物质,临用前按照要求逐级稀释至 $\rho=100\mu\text{g/L}$

2.8超纯水(实验室超纯水机制备)。

3 环境基础设施

温度: 18-27℃,湿度: 40-60%RH,通风设施良好,无交叉污染,实验室有良好的内务管理,实验室的环境条件有利于监测工作的正确实施,不会使监测结果无效或对监测结果的质量产生不良影响。

4 结果与讨论

4.1标准曲线绘制。实验室绘制标准曲线 $y=bx\pm a$ (如表1所示),线性相关系数 $r>0.9990$ 。

表1 标准曲线结果统计

监测项目	回归方程	相关系数
砷	$y=64.66x-2.608$	$r=1.0000$
硒	$y=67.30x-8.570$	$r=0.9995$
铋	$y=102.1x-1.492$	$r=0.9999$
锑	$y=54.72x-1.905$	$r=0.9999$

4.2实验室内方法精密度。实验室测定低中高浓度的平行样品6个,砷相对标准偏差(RSD)为2.8%~8.9%、硒相对标准偏差(RSD)为1.1%~3.3%、铋相对标准偏差(RSD)为5.7%~15.5%、锑相对标准偏差(RSD)为2.1%~5.0%(如表2所示)。

表2 方法精密度结果统计

分析样品	相对标准偏差(RSD)			
	砷	硒	铋	锑
环境空气样品 1(低浓度)	2.8%	3.3%	6.2%	2.6%
环境空气样品 2(低浓度)	8.9%	2.8%	5.9%	2.1%
废气样品 1(中浓度)	8.6%	2.3%	5.7%	2.5%
废气样品 2(高浓度)	4.8%	1.1%	15.5%	5.0%

表3 方法准确度结果统计

回收率(%)	环境空气样品 1+JB	环境空气样品 2+JB	废气样品 1+JB
砷	104	108	102
硒	106	79.4	94.7
铋	96.6	86.1	99.2
锑	91.8	85.8	97.9

表4 方法检出限测试数据

测定结果	砷 (ng/m ³)	硒 (ng/m ³)	铋 (ng/m ³)	锑 (ng/m ³)
算术平均值	0.212	0.993	0.326	2.17
标准偏差 S	0.0313	0.112	0.0352	0.357
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限	0.1	0.4	0.1	1
测定下限	0.4	1.6	0.4	4

4.3 实验室内方法准确度。实验室采集平行样品6份,对折一半用于分析样品浓度,一半进行加标回收率测定(如表3所示)。其回收率范围砷元素为102%~108%、

硒元素为79.4%~106%、铋元素为86.1%~99.2%、锑元素为85.8%~97.9%。

表5 测量不确定度统计

样品编号	样品(ng/m ³)
7次算术平均值	0.212
标准偏差 S	0.0313
A类不确定度	0.014
包含因子 k _p	2.447
扩展不确定度 U ₉₅	0.029

4.4 方法检出限。样品中未检出目标化合物,按照样品分析的全部步骤,根据目标化合物不同精度对浓度值为估计方法检出限2~5倍的空白加标样品进行7个样品分析,将各检测结果换算为样品中含量,计算7个样品测定值的标准偏差,计算方法检出限和测定下限(如表4所示)。

4.5 测量不确定度评估。选择元素砷检出限值浓度附近样品进行测量不确定度评估(如表5所示)。

给定置信水平为95%时,自由度 f=n-1=6,查t分布临界值得t=2.447(双侧检验),因此,在95%置信水平下,样品测量结果为:

$$C = (0.212 \pm 0.029) \text{ mg/L}; \text{ 自由度 } f=6,$$

包含因子 k_p=2.447。

5 方法验证结论

本实验室参照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ168-2010)要求,进行HJ 1133-2020方法验证,根据实验结果,本实验室方法检出限、测定下限、方法精密度、方法准确度均能满足HJ1133-2020标准要求。

[参考文献]

- [1] 刘建琳. 环境监测的全面质量管理[J]. 环境监测管理与技术, 2001, 13(1): 1-3.
- [2] 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》(HJ168—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(006): 28-31.
- [3] 《环境空气和废气监测质量保证手册》[M]. 第2版. 北京: 化学工业出版社, 1994.

作者简介:

靳燕*(1979—)女,汉族,宁夏固原市人,大学本科,高级工程师,主要从事环境监测与研究。