

# 河水溶解态痕量金属分析的国际互校

郑久华 李锦霞 张功勋 杜荣归 黄自强

(国家海洋局第三海洋研究所, 厦门)

1986年4月, 联合国教科文组织政府间海委会 (IOC) 和联合国环境规划署 (UNEP) 下属“方法、标准和相互校准专家组” (GEMSI) 在曼谷组织河水和河流悬浮物中Cu、Pb、Zn、Cd、Ni、Co、Fe和Mn等8种痕量金属分析的国际互校, 以评价参校实验室获得天然水平河水痕量金属含量可比性数据的能力。参校者有: 中国、美国、加拿大、日本、泰国、菲律宾、南朝鲜等7国的8个实验室。我们参加了河水溶解态痕量金属分析的互校。1987年7月, 在巴黎举行的IOC/UNEP-GEMSI会议中公布了这次互校的结果, 我们所报出的8种痕量金属数据全都在互校值一个标准偏差之内, 在参校实验室中名列前茅, 获得了较高的评价。本文叙述了我们参校中的分析质量保证程序。

## 一、分析质量保证程序

### (一) 样品估测及分析方法的选择

河水样品采自泰国湄公河, 用蠕动泵和硅胶管抽取河水, 经0.45 $\mu$ m滤膜过滤, 注入50000ml聚乙烯桶, 然后分装在洗净的1000ml聚乙烯瓶中, 内加1ml亚沸硝酸, 密封置于三层聚乙烯袋中。我们分得4瓶水样, 水质参数为: K—3.6mg/l, Na—15mg/l, Ca—8.0mg/l, Mg—7.4mg/l, Cl—11mg/l, 总碱度为1.15mol/l, 酸化前pH=6.8。

取少量样品以本实验室常用分析方法估测痕量金属的浓度, 分别为: Cu—3, Pb—0.03, Zn—2, Cd—0.01, Co—0.01, Ni—1, Fe—4, Mn—5 ( $\mu$ g/kg)。

根据估测浓度和已知水质参数, 我们选用了溶剂萃取原子吸收分光光度法 (GFAAS) 分析Cu、Co、Pb、Zn、Cd、Ni<sup>(1)</sup>, 选用标准加入法直接用GFAAS测定Fe和Mn。

### (二) APDC/DDDC螯合氟利昂TF萃取GFAAS法

#### 1. 萃取富集程序

用氨水将水样中和至pH=4—7, 称取约400g水样注入盛有20ml氟利昂TF的1000ml特氟隆分液漏斗中, 滴入1m<sup>2</sup> mol/l醋酸铵缓冲液 (pH=4.5 $\pm$ 2), 摇匀, 加入1 ml 1% APDC/DDDC溶液, 摇动2.5min, 静置15min, 将有机相转入125ml特氟隆分液漏斗中。

再加入10ml氟利昂到水相, 摇动0.5min, 静置5min, 将有机相合并到125ml分液漏斗, 向有机相滴加0.2ml浓硝酸, 振荡0.5min, 静置5min, 再加10ml水, 振荡0.5min, 静置30min, 将水相转移到聚乙烯瓶中, 待测定。

## 2. 方法空白值、检测限和准确度

### (1) 沾污的控制

沾污是痕量金属分析的限制因素, 集中反映于方法空白值和检测限。为此, 样品分析均在痕量金属洁净实验室进行。水为 Milli-Q超纯水再经石英亚沸蒸馏纯化; 氨水为优级纯氨水在48℃下等压蒸馏, 以超纯水在冰浴中吸收制得; 硝酸为超级纯再经石英亚沸蒸馏纯化; 氟利昂TF经稀硝酸萃取净化。实验器皿为氟塑料、石英或聚乙烯制品, 经酸浸、水洗等严格净化处理。工作人员穿塑料工作服、帽和聚乙烯手套。

### (2) 方法空白值、检测限和准确度检验

以超纯水代替样品, 按分析程序进行分析测得方法空白值。方法检测限为方法空白值标准偏差( $S_b$ )的3倍, 方法定量限为空白值标准偏差的10倍<sup>[2]</sup>(均列入表1)。方法准确度检验采用加拿大国立研究院制备的ANSS-1标准海水分析, 结果与参比值也列入表1。

表1 萃取富集GFAAS法的空白值、检测限、定量限及准确度的检验结果( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )

项 目	Cu	Pb	Zn	Cd	Co	Ni
方法空白值 ( $\bar{x}_b \pm S_b$ )	0.0060 $\pm 0.0022$	0.001 $\pm 0.001$	0.040 $\pm 0.023$	0.0014 $\pm 0.0003$	0.0046 $\pm 0.0006$	0.015 $\pm 0.005$
方法检测限 ( $3S_b$ )	0.0066	0.003	0.069	0.0009	0.0018	0.015
方法定量限 ( $10S_b$ )	0.022	0.01	0.23	0.003	0.006	0.05
ANSS-1分析值 ( $n=2$ )	0.11 $\pm 0.02$	0.036 $\pm 0.002$	0.16 $\pm 0.01$	0.027 $\pm 0.002$	0.005 $\pm 0.001$	0.25 $\pm 0.01$
ANSS-1参比值	0.099 $\pm 0.010$	0.039 $\pm 0.006$	0.159 $\pm 0.028$	0.029 $\pm 0.004$	0.004 $\pm 0.005$	0.257 $\pm 0.027$

从表1所列数据可以看出, 方法空白值远低于样品估测浓度, 方法定量限均在样品估测浓度以下。根据国际标准化组织的标准物质委员会(ISO/REMCO)的规定, 以 $|x - \mu| \leq 1.96 \delta_w / \sqrt{n}$ 检验方法准确度, 式中:  $\bar{x}$ ——标准物质 $n$ 次分析平均值,  $\mu$ ——标准物质参比值,  $\delta_w$ ——分析标准偏差<sup>[3]</sup>。经检验证明, 方法是准确可靠的。

## 3. 标准曲线和质量控制

### (1) 标准溶液的制备和检验

将准确称量的高纯金属或金属氧化物用硝酸或盐酸溶解, 配成浓度为1mg/ml的贮备液, 根据样品估测浓度配成 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 级的混合标准液。平行测定混合标准溶液和美国国家标准局制备的NBS-1643b标准水溶液, 结果经“F”检验和“t”检验证明, 混合标准溶液测定浓度与配制计算浓度无显著差异, 则以测定浓度为混合标准溶液的使用浓度。

### (2) 标准曲线及质量控制

以样品估测浓度为中点配制由低到高的混合标准溶液浓度系列, 经GFAAS测定, 将

信号峰高 $Y$ ,对应浓度 $X$ ,进行线性回归,得标准曲线式 $Y=bX+a$ , $b$ 即为标准曲线斜率.在测定样品时,平行测定标准曲线中点浓度的标准溶液,进行分析过程的质量控制,以 $Y_{\mp} \pm 2S_f$ 为限,超过此限则进行校正,必要时重新绘制标准曲线. $Y_{\mp}$ 为标准曲线中点浓度信号峰高, $S_f$ 为衡量标准曲线发散程度的标准曲线标准偏差,以下式计算:

$$S_f = \sqrt{\frac{1}{N-2} \left[ \sum_{i=1}^N Y_i^2 - \frac{1}{N} \left( \sum_{i=1}^N Y_i \right)^2 - b \sum_{i=1}^N X_i Y_i + \frac{b^2}{N} \sum_{i=1}^N X_i^2 + \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Y_i^2 \right]} \quad (1)$$

式中, $N$ 为标准曲线点数.

#### 4. 样品分析和数据处理

样品经萃取程序处理后,在PE-703型原子吸收分光光度计上测定.该仪器配用HGA-500型石墨炉和AS-1自动进样装置,Cd和Pb用无极放电灯,Cu、Zn、Co和Ni用空心阴极灯,氙灯扣除背景.

样品分析结果包含测定过程偏差和标准曲线发散引入的偏差.因此,处理样品分析数据时,要综合考虑这两方面的贡献,用下式计算样品浓度 $x$ 的置信区间:

$$x = \bar{X} + \frac{\bar{y} - \bar{Y}}{b} \pm \frac{t_{N-2} \cdot S_f}{b^2} \sqrt{\frac{(\bar{y} - \bar{Y})^2}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{X})^2} + \left( \frac{1}{N} + \frac{1}{n} \right) b^2} \quad (2)$$

式中, $x_i$ , $\bar{x}$ 分别为标准曲线点浓度值和其平均值, $\bar{y}$ 为样品 $n$ 次测定平均峰高, $\bar{Y}$ 为标准曲线 $N$ 点平均峰高, $b$ 为标准曲线斜率, $t_{N-2}$ 为显著水平0.05、自由度 $N-2$ 时的“ $t$ ”分布系数, $S_f$ 为标准曲线标准偏差.

### (三) 标准加入法

根据Fe和Mn在水体中浓度及存在形式的特点,选用标准加入法直接进行GFAAS测定.分别向6份样品加入相当样品估测浓度0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5倍的混合标准溶液,直接进行GFAAS测定.将经体积校正后的加标浓度与相应的信号峰高进行线性回归,得 $Y=bX+a$ ,样品浓度为 $X=|a/b|$ .

## 二、互校结果

经分析发现,在4瓶样品中有3瓶的数据符合得很好,另一瓶的数据比前3瓶高很多,经方差分析、“ $t$ ”检验,呈显著性差异.我们认为,第4瓶样品在分析前被沾污了.因此,我们向IOC/UNP-GEMSI分别报告了前3瓶的分析结果及其平均值和第4瓶的分析数据,结果列列表2.

由IOC/UNEP-GEMSI的Windom, H. L. 博士汇总整理的互校值范围及互校值也列入表2<sup>(4)</sup>.由表可见,我们所报告的8种金属数据都落在国际互校值的一个标准偏差之内,表明我国有关水体溶解态痕量金属的分析能力已经达到国际先进水平.

表2 河水溶解态痕量金属互校结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )

项 目	Cu	Pb	Zn	Cd	Co	Ni	Fe	Mn
互校值范围	1.6 -3.1	0.014 -0.10	0.47 -3.7	0.0022 -0.040	0.005 -0.032	0.7 -2.2	1.8 -9.6	2.9 -6.8
互校值 <sup>a</sup> ( $\bar{x} \pm s$ )	1.89 $\pm 0.25$	0.035 $\pm 0.012$	1.31 $\pm 0.79$	0.0039 $\pm 0.0014$	0.009 $\pm 0.005$	1.02 $\pm 0.16$	4.7 $\pm 2.1$	4.3 $\pm 1.2$
所测1号样品	1.9 $\pm 0.1$	0.040 $\pm 0.003$	0.99 $\pm 0.10$	0.0031 $\pm 0.0002$	0.005 $\pm 0.001$	0.96 $\pm 0.03$	4.7 $\pm 0.2$	4.3 $\pm 0.1$
所测2号样品	2.1 $\pm 0.1$	0.044 $\pm 0.003$	1.14 $\pm 0.05$	0.0030 $\pm 0.0001$	0.005 $\pm 0.001$	1.00 $\pm 0.04$	4.5 $\pm 0.1$	4.3 $\pm 0.1$
所测3号样品	2.2 $\pm 0.2$	0.040 $\pm 0.003$	1.19 $\pm 0.07$	0.0032 $\pm 0.0001$	0.005 $\pm 0.001$	1.02 $\pm 0.02$	4.3 $\pm 0.2$	4.3 $\pm 0.1$
样品的平均值 <sup>b</sup>	2.1 $\pm 0.2$	0.041 $\pm 0.004$	1.11 $\pm 0.08$	0.0031 $\pm 0.0001$	0.005 $\pm 0.001$	0.99 $\pm 0.03$	4.5 $\pm 0.2$	4.3 $\pm 0.1$
所测4号样品	2.03 $\pm 0.08$	0.051 $\pm 0.005$	1.64 $\pm 0.03$	0.0036 $\pm 0.0001$	0.008 $\pm 0.001$	2.16 $\pm 0.05$	9.6 $\pm 0.8$	5.3 $\pm 0.1$

a. 用肖特勒准则剔除离群值后的平均值。

b. 为前3瓶样品数据计算的平均值。

### 参 考 文 献

- [1] 李锦霞等, APDC/DDDC 铋萃取无焰原子吸收分光光度法测定海水中痕量重金属, 环 境 科 学, 7 (1986), 6: 75—79.
- [2] Keith, L. H. *et al.*, Principles of environmental analysis, *Anal. Chem.*, 55 (1983), 14: 2210—2218.
- [3] ISO/REMCO 83, Oct. 1981, pp. 7.
- [4] Windom, H. L., Report of IOC/UNEP-GEMSI Intercalibration of Riverine Trace Metal Analyses Conducted in Bangkok, Thailand, April-May, 1986, pp. 18.