

谈水质石油类的测定紫外分光光度法方法验证工作

Discussion on the Verification of UV Lighting Methods of Water Quality and Oil

陶勇 李茂萍 单培培

Yong Tao Maoping Li Peipei Shan

安徽省马鞍山水文水资源局 中国·安徽 马鞍山 243000

Anhui Maanshan Bureau of Hydrology and Water Resources, Maanshan, Anhui, 243000, China

摘要:近年来,水质监测分析行业检测方法不断更新及增加,对水质监测分析机构本身来说,新分析检测方法的验证工作正成为水质监测分析机构越来越至关重要的工作。检测方法的验证,能够为监测工作提供强有力的保障,提升检测的针对性和有效性。论文以水质石油类的测定紫外分光光度法方法验证为例,从标准曲线、精密度、准确度、质控样、检出限等几个方面对检测方法验证问题进行了探讨分析,为检测人员提供一定的时间参考及指引。

Abstract: In recent years, the new inspection and testing methods in various testing areas have continued to emerge. For the inspection and testing agency itself, the new method verification work is becoming an increasingly conventional and important quality activity of inspection and testing institutions. The verification of the detection method can provide a strong guarantee for the monitoring work and improve the pertinence and effectiveness of the detection. This paper takes the verification of the UV lighting method of water quality and petroleum as an example. It discusses and analyzes the testing method verification problems from the aspects of standard curves, precision, accuracy, quality control samples, and detection limits. Provide a certain time reference and guidance.

关键词: 石油类; 方法验证; 标准曲线; 精密度; 检出限

Keywords: petroleum; method verification; standard curve; precision; detection limit

DOI: 10.12346/edwch.v1i2.7827

1 目的

生态环境部批准 HJ 637—2018《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》^[1]、HJ 970—2018《水质 石油类的测定 紫外分光光度法(试行)》两项标准为国家环境保护标准,于2019年1月1日起实施。其中 HJ 970—2018《水质 石油类的测定 紫外分光光度法(试行)》为新增标准,适用于海水、地下水和地表水中石油类的测定^[2],萃取剂为正己烷。为了顺利开展水环境监测工作,确保检测人员能够正确按照新增标准开展日常工作,特此进行新方法的验证试验。

2 方法的基本要素

①方法原理:在 pH ≤ 2 的条件下,用正己烷萃取样品中的油类物质,萃取液经过无水硫酸钠脱水,再经过硅酸镁

吸附去除动植物油类等极性物质后,于波长为 225nm 处测定吸光度,石油类含量与吸光度值符合朗伯—比尔定律。

②适用范围:本标准适用于地表水、地下水和海水中石油类的测定。

3 仪器设备与试剂材料

①场地:分析二室和测油室。

②环境:无日照、洁净、干燥、无振动,且室内有良好的排气设施,温湿度满足仪器及方法需求。

③仪器设备:双光束紫外分光光度计^[3](型号为 TU-1901):波长范围 200~400nm,并配备 20mm 石英比色皿;分液漏斗 1000mL,具聚四氟乙烯旋塞;锥形瓶 50mL,具磨口塞;振荡器:可达 300r/min 转速;离心机:可达

【作者简介】陶勇(1991-),男,中国安徽和县人,本科,助理工程师,从事水质监测分析研究。

3000r/min 转速, 并配备 50mL 离心管(玻璃); 实验室一般具有的玻璃及其他材质器皿和辅助设备。

④试剂材料: 盐酸、硫酸、正己烷、无水乙醇、无水硫酸钠、60~100 目硅酸镁, 试剂均为市面可购买的分析纯; 正己烷中石油类标液(1000mg/L), 可直接购买市售玻璃棉、硅酸镁吸附柱。

4 人员

现场采样人员必须具有考核认证的采样上岗证, 熟练水质采样的流程, 掌握现场采样各类水质的布点要求。实验室分析人员应熟练掌握仪器设备操作流程, 持有石油类分析项目上岗证。

5 样品采集和保存

①样品采集时, 至少两名现场采样人员在场, 按照 GB 17378.3、HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定, 使用石油类专用采样器单独采集, 且使用干燥的棕色玻璃样品瓶。使用前, 一定注意不能用水样冲洗样品瓶。采样前先破坏水面可能存在的油膜, 在水面至 300mm 深处取 500mL 样品, 采集的全部用于测定。样品采集后, 加入盐酸(1.19g/mL)调节至 $\text{pH} \leq 2$ 。

②依据 GB 17378.3—2007 和 HJ 493—2009 的相关规定保存样品, 如样品不能在 1d 内检测, 应在 $0^{\circ}\text{C} \sim 4^{\circ}\text{C}$ 条件下存储, 并 3d 内检测。

6 试样的制备

6.1 萃取

将样品全部移至 1000mL 分液漏斗中, 量取 25.0mL 正己烷洗涤样品瓶后, 全部移至分液漏斗中。充分震荡 2min, 其间多次打开旋塞排气, 静置分层后, 将下层水相全部移至 1000mL 量筒中, 测量样品体积并记录。

6.2 脱水

称取 3g 无水硫酸钠置于锥形瓶中, 随后转移上层萃取液于锥形瓶中, 将瓶塞盖紧, 震荡并摇晃数次后静置。如无水硫酸钠全部结块, 需补加无水硫酸钠直至不再结块。

6.3 吸附

再称取 3g 硅酸镁加入萃取液中, 至于振荡器上, 以 180~220r/min 的速度震荡 20min, 静置沉淀。取少量玻璃棉置于玻璃漏斗底部, 过滤, 待测。

6.4 空白样品

以实验用水代替样品, 用 HCl 调节 $\text{pH} \leq 2$, 按照制备样品的步骤制备空白样品。

7 分析步骤

7.1 标准曲线的建立

将石油类标准储备液稀释 10 倍, 作为标准使用液备用。

准确移取 0.00mL、0.25mL、0.50mL、1.00mL、2.00mL 和 4.00mL 石油类标准使用液于 6 个 25mL 容量瓶中, 用正己烷定容后摇晃均匀。标准系列浓度分别为 0.00mg/L、1.00mg/L、2.00mg/L、4.00mg/L、8.00mg/L、16.0mg/L。在波长 225nm 处, 使用 20mm 石英比色皿, 参比液选取正己烷, 检测吸光度。横坐标为石油类浓度(mg/L), 纵坐标为相应的吸光度值, 标准曲线。

7.2 样品及空白样品的测定

按照绘制标准曲线的同样步骤进行样品及空白样品的测定。

8 分析方法验证结果

8.1 标准曲线的绘制

①将配制好的标准系列用紫外分光光度计进行测试, 横坐标为石油类浓度(mg/L), 纵坐标为相应的吸光度值, 绘制标准曲线。测试结果如图 1 所示。

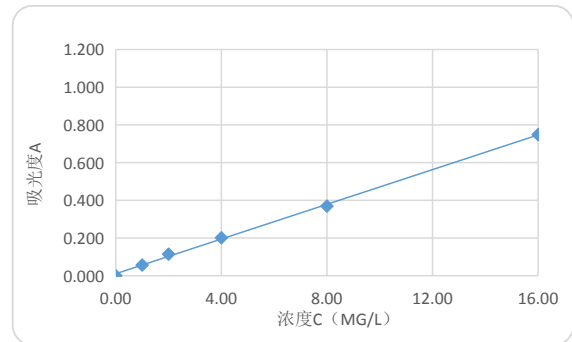


图 1 标准曲线测试结果

②标准曲线数据如表 1 所示。

表 1 标准曲线数据

浓度 (mg/L)	标准曲线					
	0.00	1.00	2.00	4.00	8.00	16.0
吸光度 (A)	0.0031	0.0596	0.1175	0.2042	0.3723	0.7517

③标准曲线验证结果如表 2 所示。

表 2 标准曲线验证结果

验证内容	要求	结果	确认结果
标准曲线	相关系数 r 达到 0.999 以上	r=0.9995	符合

8.2 精密度

①配制石油类浓度为 0.05mg/L、0.10mg/L、0.20mg/L 和 1.00 mg/L 的样品各 6 份, 分别进行测定, 并计算其相对标准偏差。

②精密度实验数据如表 3 所示。

③验证结果如表 4 所示。

8.3 准确度

①配制石油类浓度为 0.05mg/L、0.10mg/L、0.20mg/L 和 1.00mg/L 的样品各 6 份, 分别进行测定, 并计算其相对

误差。

②准确度实验数据如表5所示。

表3 精密度实验数据

样品浓度	0.05mg/L	0.10mg/L	0.20mg/L	1.00mg/L
1	0.05	0.10	0.20	1.04
2	0.04	0.10	0.21	1.01
3	0.04	0.10	0.20	1.05
4	0.04	0.09	0.21	1.05
5	0.05	0.09	0.20	1.03
6	0.04	0.09	0.20	1.07
平均值	0.04	0.10	0.20	1.04
相对标准偏差 (%)	11.92	5.77	2.54	1.96

表4 精密度验证结果

验证内容	精密度 (%)			
	0.05mg/L	0.10mg/L	0.20mg/L	1.00mg/L
方法要求	8.2~16	5.2~7.1	2.2~6.8	0.8~2.7
验证结果	11.92	5.22	2.54	1.96
确认结果	合格	合格	合格	合格

表5 准确度实验数据

样品浓度	0.05mg/L	0.10mg/L	0.20mg/L	1.00mg/L
1	0.05	0.10	0.20	1.04
2	0.04	0.10	0.21	1.01
3	0.04	0.10	0.20	1.05
4	0.04	0.09	0.21	1.05
5	0.05	0.09	0.20	1.03
6	0.04	0.09	0.20	1.07
平均值	0.04	0.10	0.20	1.04
相对误差 (%)	-20	0	0	4

③准确度验证结果如表6所示。

表6 准确度验证结果

验证内容	准确度 (%)			
	0.05mg/L	0.10mg/L	0.20mg/L	1.00mg/L
方法要求	-10.0±22.0	-6.7±10.0	-6.7±5.2	-4.7±9.6
验证结果	-20	0	0	4
确认结果	合格	合格	合格	合格

8.4 质控样

①对浓度为19.3mg/L、不确定度为8%的石油类标准样品进行测试，核对结果。

②质控样实验数据及验证结果如表7所示。

表7 质控样实验数据及验证结果

测定值	19.0mg/L	19.4mg/L	19.4mg/L	19.4mg/L	19.6mg/L	19.4mg/L
真值范围	19.3±1.5mg/L					
测定结果	合格	合格	合格	合格	合格	合格

8.5 检出限

①对方法检出限及测定下限的石油类样品进行实验，重复n(n≥7)次空白实验将各测定结果换算为样品中的浓度或含量，计算n次平行测定的标准偏差，按公式计算出方法检出限：

$$MDL=t(n-1, 0.99) \times S$$

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%时的t分布(单侧)；

S——n次平行测定的标准偏差。

②检出限实验数据(当n=7时，t=3.143)如表8所示。

表8 检出限实验数据

石油类样品测定值 (mg/L)	0.010	0.010	0.009	0.011	0.009	0.009	0.007
空白试验平均值 (mg/L)	0.009						
标准偏差 (mg/L)	0.002						
检出限 MDL (mg/L)	0.006						
测定下限 (mg/L)	0.024						

③检出限验证结果如表9所示。

表9 检出限验证结果

验证内容	要求	结果	确认结果
方法检出限(mg/L)	0.01	0.006	符合
测定下限 (mg/L)	0.04	0.024	符合

9 分析方法验证结论

通过“人、机、料、法、环、测”六个方面进行资源和技术指标验证，仪器设备、环境及试剂材料均符合标准要求，实验人员具备开展石油类项目的检测能力，方法验证中标准曲线线性范围、精密度、准确度、质控样、检出限均符合标准要求。因此本实验室可以按照HJ 970—2018《水质石油类的测定紫外分光光度法(试行)》要求开展水体中石油类项目的分析测试。方法验证工作在实验室可有效开展。

参考文献

- [1] HJ 637—2018 水质石油类和动植物油类的测定红外分光光度法[S].
- [2] HJ 970—2018 水质石油类的测定紫外分光光度法[S].
- [3] GB/T 26813—2011 双光束紫外可见分光光度计[S].