

生活饮用水中砷的原子荧光法检测与质量控制

喻永妮 文山州富宁县检验检测所 64300

摘要

为提升原子荧光光谱法（AFS）检测水质中砷的准确性与可靠性，本实验室根据 GB/T 5750.6-2023 围绕试剂、设施和环境、方法评价、检出限和定量限正确度、精密度、五大核心环节，建立系统的质量控制体系。通过优化实验条件，确定主灯电流 40mA，负灯电流 40mA，负高压 280V、原子化器温度 200℃、载气流速 300mL/min，屏蔽器流量 600mL/min 的仪器参数，对富宁县检验检测所新开展的项目水中的砷检测进行方法验证，砷浓度在 2.0-10.0μg/L 范围内线性关系良好，相关系数 r 为 0.999 以上，检出限低至 0.3446 μg/L，定量限为 0.001 μg/L；实验室内变异系数（CV）为 8.04%（ $n=7$ ），加标回收率稳定在 85.7%-113%之间。本实验室能根据此标准进行有效检测，保证生活饮用水中砷的检测的数据有效。

关键词：富宁县检验检测所；水质检验；原子荧光光谱法；砷检测；质量控制

一、引言

（一）研究背景

生活饮用水检测室保障全民健康、规避风险、合格达标的关键环节，无论是市政供水、二次供水还是农村饮用水，都需符合《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2022），而砷是水质监测中的必须控制污染物，其化合物具有强毒性与致癌性，过量摄入会对人体肾脏、神经系统造成不可逆损伤。《生活饮用水标准检验方法》（GB/T5750.6-2023）原子荧光光谱法（AFS）灵敏度高、选择性强、操作简便等优势，成为推荐的砷检测第一个标准方法。然而，环境因素，仪器参数设置不当等因素易导致检测结果偏差，影响数据可靠性。因此，为保障本单位实验室检测砷能有效完成，为全县生活饮用水提供安全可靠的数据，本实验室需要构建科学完善的质量控制体系，保障水质砷检测准确性。

（二）研究目的与意义

本文综合生活饮用水 GB/T 5750.6-2023、GB/T 5749-2022、普析厂家给予的 PF5 系列原子荧光光度计分析手册，系统地探究 AFS 检测水质中砷的关键质量影响因素，仪器工作参数，建立涵盖样品准备、仪器校准、数据验证的全流程质量控制方案。研究结果可为实验室水质砷检测提供标准化操作规范，并形成本实验室的作业指导书，提升本实验室检测数据的可比性与公信力，为水资源砷污染风险评估与提供科学公平公正的依据，具有重要的实用价值与行业参考意义，同时可将实践经验提供给同行实验室，提高实验室参比性。

（三）研究内容与技术路线

依据 GB/T 5750.6—2023 中生活饮用水金属和类金属指标检测要求，围绕原子荧光光谱法测定水中砷的实验过程展开，重点对影响检测结果的关键因素进行梳理与控制。在研究内容上，主要结合仪器运行状态、试剂配制条件和检测环境要求，对灯电流、负高压、原子化器温度、载气流速及屏蔽气流量等参数进行筛选和优化，明确适用于本实验室水质砷检测的工作条件。同时，结合标准曲线、空白样、平行样和加标回收实验，对方法的线性范围、检出限、定量限、精密度和准确度进行验证，以判断该方法在实际检测中的适用性和稳定性。

技术路线按照生活饮用水砷检测的实验流程展开，先完成采样容器处理和样品采集，并依据保存要求对样品进行前处理，随后开展仪器参数调试，使设备处

于稳定运行状态。在此基础上，配制标准系列和相关试剂，建立标准曲线，并通过空白试验、平行测定、加标回收及质控样检测等方式，对质量控制指标进行系统验证。最后，将验证后的方法应用于实际水样检测，并结合检测数据对方法性能、实验稳定性和结果可靠性进行综合评价。

二、实验部分

（一）仪器和与试剂

1.仪器

使用普析 PF5 原子荧光光度计（配备砷空心阴极灯）和 AS4 自动进样器；氩气纯度>99.99%，配备主压表和分压表；电子天平（精度 0.001g）；普析 GWB-1 超纯水机。

2.所需试剂

实验所用试剂包括氢氧化钾、硼氢化钾、盐酸、硫脲及 L-抗坏血酸等，其中氢氧化钾和硫脲均购自麦克林，纯度分别为 AR 级；硼氢化钾由天津市科密欧化学试剂有限公司生产，纯度为 AR 级；盐酸（ $\rho_{20}=1.19\text{g/mL}$ ）由四川西陇科学有限公司提供，纯度为 GR 级；L-抗坏血酸购自麦克林，纯度为 AR 99.0%。实验同时使用有证标准物质砷标准溶液，其储备液浓度为 $1000\mu\text{g/mL}$ ，由中国计量科学研究院生产，实验中配制后的使用液浓度为 $100\mu\text{g/L}$ ，采取仪器自动稀释，本底液为 $\mu\text{g/L}$ 。

3.实验用水

为超纯水（电导率 $\geq 18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ ）。

（二）样品采样的质量保证

1.容器的洗涤

将 2.5L 新买的具有内塞的聚乙烯桶用洗涤剂清洗，除去灰尘和油垢后，用自来水冲洗干净，使用（1+9）的硝酸浸泡 8h 以上，取出沥净后自来水冲洗 3 次，并用纯水充分淋洗干净。

2.样品采集

选取农村生活饮用水、城市居民饮用水样，地表水，分别用已处理好的聚乙烯采样瓶采集 200ml 以上，20-25 度实验室 24h 内完成检测，不能及时检测者，加盐酸调 $\text{PH}\leq 2$ ，14 天内尽快检测。

（三）分析步骤

1.取 10ml 水样于比色管

2.标准系列配置：配置 $10.0\mu\text{g/L}$ 的砷标准工作液为本底液 10ml 到比色管。采取仪器自动稀释，分别设置为： $2.00\mu\text{g/L}$ 、 $4.00\mu\text{g/L}$ 、 $6.00\mu\text{g/L}$ 、 $8.00\mu\text{g/L}$ 、 $10.00\mu\text{g/L}$ 的浓度绘制标准曲线。

3.空白实验：每批次样品设置实验纯水为空白管。取 10ml 纯水于比色管内

4.平行样测定：每 10 个样品插入 1 组平行样，计算相对标准偏差（RSD）各取 10ml。

5.加标回收实验：分别加入低、中、高三个浓度水平的标准溶液，计算加标回收率。

6.质控样验证：采用有证水质砷质控样进行同步测定，测定值与真值比较，不确定度 ≤ 1 为合格。

7.以上各样品于 10ml 比色管管中，加入 1.00ml 盐酸，1.00ml 10%硫脲+抗坏血酸溶液，混匀后，等待 30 分钟上机。

（四）AIS 自动进样架和三联瓶准备

自动进样架上的清洗瓶和三联瓶中的载流均为 3%盐酸溶液；还原剂为 0.5% 氢氧化钾+1.5%硼氢化钾；三联瓶中的清洗剂为实验室用纯水。载气分压设置为 0.3MPa

（五）仪器工作参数优化

仪器工作参数设置过程中，将原子化器温度控制在 200℃，负高压设定为 280V，并选择 B 道 AS 元素通道开展检测。在气体条件方面，载气流量保持 300mL/min，屏蔽气流量控制为 600mL/min，以保证原子化过程稳定进行。进样阶段采用自动进样方式，第一次载液进样量设为 1.0mL，第二次载液进样量为 1.6mL，样品进样量保持 1.0mL。测定时运用标准曲线法进行定量分析，读数方式，选择峰面积模式，同时将延迟时间设定为 5s，读数时间控制在 10s。为确保检测结果稳定可靠，空白判别值设置为 4.0，并启用标样自动配置功能，整个测量过程采用自动稀释模式，本底液浓度设定为 B 道 10.00μg/L。

三、结果与分析

（一）方法评价

采用校准曲线法定量，并至少具有 6 个校准点（包括空白），每个校准点至少随机顺序重复测定 2 次以上，线性回归方程相关系数不低于 0.998。以 10ug/L 的砷标准液为本底液，采用仪器 5 倍内自动稀释，线性回归方程如下：

$y=410.8846X+4.7256, \quad r=0.9999 \quad (1)$

具体结果如表 1 所示。

表 1 校准曲线法测量结果

标准系列 (y) / (μg/L)	0.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00
荧光值 A(x)	0	807.17	1669.74	2479	3313.02	4085.98

由表 1 可看出，砷标准曲线线性相关系数大于>0.998，表明在此浓度范围内，线性关系良好，能够满足检测需求。

（二）检出限和定量限

检出限为样品空白独立测试 10 次。计算出检测结果的标准偏差 s，定量限位 3 倍检出限。

计算公式如下：

$\text{检出限 LOD}=\text{样品空白平均值}+3s \quad (2)$

$\text{定量限 LOQ}=3\text{LOD} \quad (3)$

检验结果如表 2 所示。

表 2 检测结果数据

次数	检测结果	标准偏差
1	0.3019	0.02528
2	0.2686	
3	0.2523	
4	0.2694	
5	0.3161	
6	0.2864	
7	0.2549	
8	0.2388	
9	0.2494	
10	0.2497	

将相关数据代入公式，得到检出限为 0.34464ug/L，定量限为 0.001ug/L

（三）正确度

使用或加标回收（有证标准样品）进行正确度确认，方法正确度结果如下：

$$R=(C_1-C_2)/C_3\times 100\% \quad (2)$$

式中：R 为回收率；C₁ 为加标之后测定的浓度；C₂ 为加标之前测定的浓度；C₃ 为加入目标物之后的理论浓度。将数据代入其中，具体如表 3 所示。

表 3 正确度测试结果

样品编号	加标前浓度 C2(mg/L)	加标后浓度 C1(mg/L)	理论浓度 C3(mg/L)	回收率 R(%)
低浓度样品 1	0.0001359	0.0019328	0.002	89.85
中浓度样品 2	0.0001359	0.0037415	0.004	90.14
高浓度样品 3	0.0001359	0.0053394	0.006	86.73

由表 3 可看出，在 3 个加标浓度水平中，样品回收率在 85.7%-113%之间，满足 GB/T 5750.6-2023 的方法要求，说明本实验建立的该方法具有较好的回收率，能满足样品的测定。

（四）精密度

实验室对同一个样品平行测定 7 次，实验室内变异系数 CV=标准偏差/平均值×100%，结果为精密度试验检测结果，见表 4：

表 4 精密度测试结果

平行样品编号	样品浓度(mg/L)
平行 1	0.301ug/L
平行 2	0.2686ug/L
平行 3	0.2523ug/L
平行 4	0.2694ug/L
平行 5	0.2864ug/L
平行 6	0.2549ug/L
平行 7	0.2388ug/L
平均值	0.2675
标准偏差	0.02144
实验室内变异系数(CV)	0.0804×100%=8.04%

由表 4 可看出，样品 CV 在<43%，说明实验整个过程稳定性较好，能够满足检测需求。

（五）结果分析

在开展方法验证前，实验室已对相关检测人员完成技术能力培训，并通过考核取得上岗资格，确保检测过程符合规范要求。同时，对原子荧光光度计及配套设备完成检定和校准，实验环境条件也满足生活饮用水检验检测要求，为实验顺利实施提供了保障。通过实验室实际验证，结合线性范围、检出限、定量限、正确度及精密度等多个指标结果分析，方法各项性能参数均达到 GB/T 5750.6-2023 相关要求，表明富宁县检验检测所已具备运用氢化物原子荧光法开展生活饮用水中砷检测的技术能力，能够为区域饮用水安全监测提供稳定、准确且可靠的数据支撑。

四、讨论

原子荧光法检测生活饮用水中砷的核心原理是在酸性环境下,三价砷与硼氢化钾发生反应生成砷化氢气体,随后由氩气携带进入石英原子化器,在高温条件下分解形成原子态砷。当特制砷空心阴极灯发射出的特征光照射到基态砷原子后,其吸收能量进入高能态,再返回基态时释放出特征荧光信号,在一定浓度范围内,荧光强度与砷含量呈正相关关系,因此能够凭借标准系列实现定量分析。

为保证检测结果稳定可靠,实验过程中对试剂质量进行严格控制,载流、还原剂以及抗坏血酸和硫脲混合液均要求现配现用,有证标准物质需在有效期内完成配制并充分混匀。同时,盐酸中的砷含量必须满足实验要求,通过比较首个标准点荧光值与测样前自动测定载流空白最后一个荧光值之间的关系进行判断,当比值 <0.8 范围时,则说明盐酸试剂存在污染,需要及时更换,以免影响检测结果的准确性。

在参数控制方面,空白判别值需保持在载流荧光值的3%左右,以降低背景信号对检测结果的干扰,而标准曲线采用自动稀释模式时,最高标准点与最低标准点之间的浓度范围应控制在5倍以内,从而保证曲线线性关系稳定。完成每批次样品检测后,尤其在高浓度样品测定结束后,需要多次使用载流对进样系统进行清洗,并及时清除废液,防止样品残留造成交叉污染。

此外,仪器日常校准与维护同样是保证检测质量的重要环节,实验开始前需利用标准工作液对仪器进行校准,并将荧光强度漂移控制在5%以内,同时还应定期对原子化器及进样系统开展清洁维护,以减少沉积物及残留物对检测精度和稳定性的影响,确保整个检测过程持续保持良好的运行状态。

五、结论

本文建立的原子荧光光谱法检测水质中砷的质量控制体系,通过确定最佳仪器参数、强化干扰控制与数据验证,显著提升了检测的准确性与可靠性。该体系下方法线性关系良好($r \geq 0.9995$)、检出限低 $0.34464 \mu\text{g/L}$,定量限为 $0.001 \mu\text{g/L}$ 、精密度高($\text{RSD} \leq 0.78\%$)、回收率稳定样品回收率在85.7%-113%之间,能有效应对生活饮用水中的砷进行检测。该质量控制方案操作规范、实用性强,可作为实验室水质砷检测的标准化参考,为水资源砷污染监测与风险管控提供精准的数据支撑,也为同类元素的检测质量控制提供借鉴。

参考文献

[1]国家市场监督管理总局,国家标准化管理委员会.生活饮用水标准检验方法第6部分:金属和类金属指标:GB/T 5750.6—2023[S].北京:中国标准出版社,2023.

[2]国家市场监督管理总局、中国国家标准化管理委员会.生活饮用水卫生标准:GB 5749—2022[S].北京:中国标准出版社,2022.

[3]北京普析通用仪器有限责任公司.PF系列原子荧光光度计分析手册[M].北京:北京普析通用仪器有限责任公司.2014.