

原子吸收光谱和原子发射光谱法测定酸雨中 钾、钠、钙、镁方法比较

樊颖果 徐国津

(宁波市环境监测中心, 浙江 宁波 315012)

摘要 采用原子吸收光谱法和原子发射光谱法分别测定了酸雨中的钾、钠、钙、镁4种元素的含量,并对两种方法的样品前处理技术、标准曲线、方法检出限、准确度、精密密度、干扰及消除等进行了比较研究。结果表明,两种方法无显著性差异,均可用于酸雨中钾、钠、钙、镁4种元素的测定。

关键词 原子吸收光谱;原子发射光谱;酸雨;比较

中图分类号: O657.31; TH744.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-1035(2013)02-0028-04

Comparison of Atomic Absorption Spectrometry and Atomic Emission Spectrometry for Determination of Potassium, Sodium, Calcium and Magnesium in Acid Rain

FAN Yingguo, XU Guojin

(Ningbo Environmental Monitoring Center, Ningbo, Zhejiang 315012, China)

Abstract Atomic absorption spectrometry and atomic emission spectrometry were applied to determine the contents of the four elements, potassium, sodium, calcium and magnesium, in acid rain in this article. A comparison of the two methods was made in terms of sample pre-treatment, standard curves, detection limits, accuracy, precision, element interference and its elimination, etc. The results showed that there was no significant difference between the two methods, which indicated that both methods can be used for the quantitative determination of potassium, sodium, calcium and magnesium in acid rain.

Keywords atomic absorption spectrometry; atomic emission spectrometry; acid rain; comparison

0 引言

酸雨(acid rain)是指pH值小于5.60的雨、雪、冰、雹等形式的降水。酸雨主要是人为的向大气中排放大量酸性物质造成的,酸雨具有极大的危害性。近年来,我国一些地区已经成为酸雨多发区,酸雨污染危害的范围和程度已经引起人们的密切关注。监测酸雨中的电导率、pH值、无机阴离子和阳离子对于研究酸雨的类型、成因及防治具有重要的意义。

其中,钾、钠、钙、镁4种金属阳离子是酸雨监测

的必测项目,在大气降水中,4种离子的含量较低,因此需要分析仪器具备较高的灵敏度、准确度和精密密度。目前测定酸雨中钾、钠、钙、镁主要方法有火焰原子吸收法(FAAS)^[1]、离子色谱法(IC)^[2]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-OES)^[3]等。本文研究中选用火焰原子吸收光谱仪和电感耦合等离子体原子发射光谱仪法分别测定酸雨中的钾、钠、钙、镁,并对两种方法的检出限、校准曲线线性回归、精密密度和准确度等方面进行了比较研究。

收稿日期: 2013-02-26 **修回日期:** 2013-03-15

作者简介: 樊颖果,女,高级工程师,主要从事无机环境监测研究。E-mail: tsdxb_7677@163.com

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Varian AA-220FS 火焰原子吸收光谱仪(美国赛默飞世尔科技公司),配有 SIPS 自动稀释器;Agilent Technology 720 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(安捷伦科技有限公司),配有 Agilent Technologies SPS3 自动进样器。

钾、钠、钙、镁标准储备溶液:环保部标准样品研究所,钾、钙、镁浓度为 500 mg/L,钠为 1 000 mg/L。标准使用溶液由标准储备溶液逐级稀释而成。

酸雨模拟标准样品:环保部标准样品研究所,编号 202607,其中钾(0.581 ± 0.028) mg/L、钠(0.700 ± 0.038) mg/L、钙(2.97 ± 0.16) mg/L、镁(0.241 ± 0.014) mg/L。

硝酸铯溶液:称取 2.9 g 硝酸铯溶于水,定容至 200 mL,摇匀。

硝酸镧溶液:称取 23.5 g 氧化镧,用硝酸(1+1)微热溶解,并加此硝酸定容至 200 mL,摇匀。

硝酸(优级纯),去离子水:电阻率 $\geq 18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$,氩气、乙炔:纯度 99.999%,实验室所用其它试剂均为

优级纯。

1.2 测试条件

电源电压:(220 ± 10) V,室温:(20 ± 5) $^{\circ}\text{C}$,相对湿度: $\leq 80\%$ 。

1.3 酸雨样品前处理

5 个酸雨样品均用 0.45 μm 有机微孔滤膜过滤,待测。其中 ICP-OES 法直接进样;FAAS 法将样品定容至 10 mL 比色管中,测定钙、镁比色管中加入 0.20 mL 硝酸镧溶液,测定钾、钠比色管中加入 0.50 mL 硝酸铯溶液。

1.4 火焰原子吸收法测定

由标准储备液配置 4 种元素的标准工作溶液。其中钾、钠一组,标准溶液浓度均为 2.5 mg/L;钙、镁一组,标准工作溶液浓度分别为 5.0 mg/L 和 0.5 mg/L。启动 SIPS 自动稀释器,按照表 1 工作条件测定 4 种元素的吸光度值,以浓度为横坐标,吸光度值为纵坐标,绘制标准曲线后,再测定经过前处理后的酸雨样品。因为钾、钠这两种元素在指定波长条件下测定的灵敏度较高,在测试过程中将火焰燃烧头偏转 30° 再进行分析测定。

表 1 火焰原子吸收光谱仪工作参数
Table 1 The operational parameters for FAAS instrument

元素	灯电流/mA	测量波长/nm	狭缝宽度/nm	燃气流量/(L·min ⁻¹)	助燃气流量/(L·min ⁻¹)
钾	2.0	766.5	0.50	2.00	13.20
钠	2.0	589.0	0.20	2.00	13.20
钙	3.0	422.7	0.20	1.70	13.20
镁	4.0	285.2	0.20	2.00	13.20

1.5 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定样品

由标准储备溶液配置 4 种元素的混合标准使用溶液,逐级稀释为 0.05, 0.10, 0.50, 1.00, 2.00, 2.50,

5.00 mg/L 7 种浓度,按照表 2 工作条件测定 4 种元素的发射光谱强度,以浓度为横坐标,强度值为纵坐标,绘制标准曲线后,再测定经过前处理后的酸雨样品。

表 2 电感耦合等离子体原子发射光谱仪工作条件
Table 2 The working conditions for the ICP-OES

元素	测量波长/nm	高频功率/kW	雾化气流量/(L·min ⁻¹)	辅助气流量/(L·min ⁻¹)	等离子气流量/(L·min ⁻¹)
钾	766.5	1.10	0.75	1.50	15.0
钠	589.0	1.10	0.75	1.50	15.0
钙	317.9	1.10	0.75	1.50	15.0
镁	279.8	1.10	0.75	1.50	15.0

2 结果与讨论

2.1 两种方法前处理比较

FAAS 法前处理过程稍微复杂,由于钾、钠易发

生电离而产生电离干扰,因此必须添加硝酸铯作为电离抑制剂,但是可能会引入干扰物质,影响空白值,进而影响测量准确度,因此必须对硝酸铯电离抑制剂进行空白实验;钙、镁需要添加硝酸镧作为释放

剂^[4],因为在空气-乙炔火焰中,加入释放剂可以消除 Al^{3+} , PO_4^{3-} , Be^{2+} 等离子的化学干扰。

ICP-OES 法前处理过程简单,不需要添加抑制剂和释放剂,可以直接测定。与 FAAS 法相比,ICP-OES 法前处理过程较为简便、快捷。

2.2 两种方法标准曲线比较

FAAS 法和 ICP-OES 法线性见表 3 所示。由表 3 可知,FAAS 法测定酸雨中的钙、镁,标准曲线线性关系稍差,因此采用二次曲线拟合的方式。与 FAAS 法相比,ICP-OES 法测定 4 种元素线性范围较广,并且克服了 FAAS 法测定钙灵敏度较低的缺点。在两种方法中,4 种元素的相关性均较好,可以准确测量。

表 3 两种方法标准曲线

Table 3 The calibration curves of the two methods

元素	采用方法	标准曲线	相关系数 r
K	FAAS	$Y=0.079\ 8X-0.000\ 8$	0.999 9
	ICP-OES	$Y=2\ 914.220X-82.275$	0.999 2
Na	FAAS	$Y=0.145\ 0X-0.000\ 9$	0.999 9
	ICP-OES	$Y=2\ 884.510X+413.908$	0.999 5
Ca	FAAS	$Y=0.001\ 4+0.048\ 0X-0.001\ 4\ X^2$	0.999 9
	ICP-OES	$Y=3\ 818.649X+59.214$	0.999 9
Mg	FAAS	$Y=0.000\ 8+0.472\ 7X-0.066\ 9\ X^2$	0.999 9
	ICP-OES	$Y=44\ 166.809X+871.124$	0.999 6

2.3 两种方法检出限比较

方法的最低检出限采用以下方法得出:对标准曲线的第一点进行平行 7 次测定,计算出相对偏差 ($S,\text{mg/L}$),按以下公式计算方法检出限。

$$\text{MDL} = t_{(n-1,0.99)} \times S$$

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;当 n 为 7 时,经查表, t 为 3.143;

S —— n 次平行测定的标准偏差。

两种方法最低检出限见表 4 所示。由表 4 可知,ICP-OES 法测定钾、钠、钙、镁检出限较低。

表 4 两种方法的检出限

Table 4 The detection limits for the two methods

元素	采用方法	测定波长/nm	检出限/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
K	FAAS	766.5	0.03
	ICP-OES	766.5	0.01
Na	FAAS	589.0	0.03
	ICP-OES	589.0	0.01
Ca	FAAS	422.7	0.02
	ICP-OES	317.9	0.004
Mg	FAAS	285.2	0.003
	ICP-OES	279.8	0.002

2.4 两种方法干扰及消除

ICP-AES 法测定酸雨中的钾、钠、钙、镁存在的干扰大致可分为两类:一类是光谱干扰,主要包括了连续背景和谱线重叠干扰。各元素谱线之间的接近程度预示着元素间存在潜在的光谱干扰。通过查看 4 种元素的谱线库,选出了周围无其它元素干扰且较为灵敏的谱线,因此本方法钾、钠、钙、镁的测定谱线分别为 766.5,589.0,317.9,279.8 nm。Agilent 720 系列的电感耦合等离子体原子发射光谱仪采用 Fitted 和 Off peak 背景校正技术,可以很好地矫正测定过程中存在的背景干扰;另一类是非光谱干扰,主要包括了化学干扰、电离干扰、物理干扰以及去溶剂干扰等,在实际分析过程中各类干扰很难截然分开。一般来说,测定酸雨样品非光谱干扰影响较小。

FAAS 法测定酸雨中的钾、钠、钙、镁存在的干扰也分为两类:一类是电离干扰,特别是对于钾、钠影响较大,因此,为了克服电离效应,本方法选择了低温火焰,并加入一定量的硝酸铯作为消电离剂;另一类是化学干扰, Al^{3+} , PO_4^{3-} , Be^{2+} 等离子对于钙、镁的测定存在较大的化学干扰,为了消除此类干扰,加入一定量的硝酸镧作为释放剂。配置解离子剂、释放剂时要求空白值未检出或者小于方法检出限。

另外,容器材质和空白用水对于两种方法均存在较大的影响。玻璃材质含有钾、钠成份,特别是钠盐含量较高。玻璃容器能析出钠离子,从而引起酸雨样品量值的变化,在酸性介质中更易溶出。因此,使用玻璃容器配置标准溶液后应尽快测定,否则应转存至聚乙烯瓶中^[4]。

2.5 两种方法准确度和精密度比较

用两种方法分别测定国家环保部标样研究所制定的酸雨模拟标准样品(编号 202607),平行测定 6 次取平均值,并计算测定结果的相对标准偏差,结果见表 5 所示。由表 5 可知,两种方法测定结果均在标准值范围内,与标准样品值具有良好的一致性。其中 ICP-OES 法与标准值更为接近;另外,两种测定方法的 RSD 值均小于 3%,精密度均较好。

另外,经统计学分析,用 t 检验对两种方法的结果进行检验,经查表可得 $t_{(0.05,5)}=2.571$,4 种元素 $t < t_{(0.05,5)}$, $p > 0.05$,表明两种分析方法的结果无显著性差异。

2.6 两种方法实际样品的测定

用两种方法分别测定宁波地区两个不同酸雨监测点的降水样品(编号分别为 1 和 2),平行测定三次取均值,测定结果见表 6 所示。由表 6 可知,两种

方法测定结果相对标准偏差均小于 10%，具有良好的一致性。

表 5 两种方法准确度和精密度测定结果
Table 5 The results of accuracy and precision tests for the two methods

元素	采用方法	标准值/(mg·L ⁻¹)	测定均值/(mg·L ⁻¹)	相对标准偏差/%	t 值
K	FAAS	0.581±0.028	0.576	1.8	1.213
	ICP-OES		0.584	0.58	
Na	FAAS	0.700±0.038	0.724	2.4	0.588
	ICP-OES		0.708	1.5	
Ca	ICP-OES	2.97±0.16	3.11	0.98	2.214
	FAAS		3.02	0.59	
Mg	FAAS	0.241±0.014	0.238	2.2	0.541
	ICP-OES		0.240	0.87	

表 6 两种方法实际样品测定结果
Table 6 The determination results of the samples
by the two methods

元素	样品编号	FAAS/ (mg·L ⁻¹)	ICP-OES/ (mg·L ⁻¹)	相对标准 偏差/%
K	1	0.12	0.14	7.7
	2	0.16	0.15	3.2
Na	1	0.35	0.38	4.1
	2	0.28	0.26	3.7
Ca	1	0.52	0.50	2.0
	2	0.64	0.62	1.6
Mg	1	0.049	0.044	5.4
	2	0.058	0.051	6.4

3 结论

采用原子吸收光谱法和原子发射光谱法分别测定了酸雨中的钾、钠、钙、镁 4 种阳离子,研究结果表明,两种方法测定结果无统计学差异,均可用于酸雨

中钾、钠、钙、镁的测定。但是总体来说,ICP-OES 法从检出限、灵敏度、分析速度等方面均优于 FAAS 法,能够实现快速准确的目的。因此,本文建议在条件具备的情况下优先选用 ICP-OES 法测定酸雨中钾、钠、钙、镁。

参考文献

[1] 林丽钦. 原子吸收测定酸雨钾、钠、钙、镁干扰因素探讨及其消除[J]. 福建分析测试,2007,16(4):25-29.
[2] 孙志刚,苏衍涛,陆秋伟. 离子色谱法同时测定酸雨中的钠、铵、钾、镁、钙[J]. 干旱环境监测,2012,26(1):8-10.
[3] 任兰,杜青,陈妍妍. 电感耦合等离子发射光谱法测定降水中的钾、钠、钙、镁[J]. 化学分析计量,2006,(5):61-62.
[4] 杜青,任兰,陈妍妍. 原子吸收光谱法测定酸雨中 K、Na、Ca、Mg 方法改进[J]. 环境监测管理与技术,2008,20(3):67-69.