

大气降水中钾钠钙镁测定方法的比对

殷丽, 张飞, 唐溢活, 姜春燕, 陈燕

(上海市崇明县环境监测站, 上海 202150)

摘要: 采用原子吸收光谱法(AAS)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)和离子色谱法(IC)分别测定降水中的钾、钠、钙、镁,对检出限、精密度、准确度和加标回收率等指标作比对,并对降水样品的测定结果进行 t 检验。结果表明,3种方法均能满足质量控制的要求,测定结果之间无显著性差异;与国标方法AAS法相比,ICP-AES法和IC法操作更简单,并可实现多元素的同时分析。

关键词: 钾; 钠; 钙; 镁; 原子吸收光谱法; 电感耦合等离子体发射光谱法; 离子色谱法; 降水

中图分类号: O657.31; O657.7+5 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2013)05-0060-03

Method Comparison of the Determination of K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} in Atmospheric Precipitation

YIN Li, ZHANG Fei, TANG Yi-tian, JIANG Chun-yan, CHEN Yan

(Environmental Monitoring Station of Chongming County, Shanghai 202150, China)

Abstract: Atomic absorption spectrometry (AAS), inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) and ion chromatography (IC) were used for determining the potassium, sodium, calcium and magnesium ions in precipitation. As compared to the detection limit, precision, accuracy and recovery rate, and the determination results of precipitation samples were analyzed by t test. The results showed that, the three methods could meet the requirement of quality control, there was no significant difference among the determination results. Compared with the national standard method of AAS, ICP-AES method and IC method were more simple in operation and simultaneous determination of multiple elements were available.

Key words: K^+ ; Na^+ ; Ca^{2+} ; Mg^{2+} ; Atomic absorption spectrometry; Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; Ion chromatography; Precipitation

钾、钠、钙、镁金属离子是降水中的主要阳离子,对降水中的酸性物质起着重要的中和作用。目前,测定降水中钾、钠、钙、镁的方法主要有原子吸收光谱法(AAS)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)和离子色谱法(IC)。AAS法虽然是国标方法,但该方法每次只能测定一种元素,分析每种元素都需要更换和预热相应的空心阴极灯。钾、钠易电离,有干扰,在测定中还需加入消电离剂(氯化铯或硝酸铯)^[1];而降水中的 Al^{3+} 、 Be^{2+} 、 Ti^{4+} 等会对钙、镁的测定产生负干扰,需要加入释放剂(氯化镧、硝酸镧或氯化锶)予以消除^[2]。操作较繁琐。今采用ICP-AES法和IC法同时测定降水中的钾、钠、钙、镁,根据实验室质控要求,进行检

出限、精密度、准确度与加标回收试验,并与AAS法比对,对测定结果作数理统计分析,证明3种方法无显著性差异。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Solaar M6型原子吸收光谱仪,美国Thermo公司;Optima 8300型电感耦合等离子体发射光谱仪,美国Perkin Elmer公司;ICS-1500型离子色谱仪,美国戴安公司。

收稿日期:2012-09-27;修订日期:2013-06-15

作者简介:殷丽(1987—),女,上海人,助理工程师,本科,从事环境监测工作。

10.0 mg/L 钾、钠、钙、镁混合标准溶液, 国家环境保护部标准样品研究所; 20 mmol/L 甲基磺酸淋洗液; 硝酸($\rho = 1.42 \text{ g/mL}$), 优级纯; 所用试剂均为分析纯或优级纯; 试验用水为超纯水。

1.2 试验方法

水样取自崇明县环境监测站布设的降水采样点。钾、钠等离子普遍存在于环境中, 样品极易被污染, 在水样采集、预处理和保存等环节, 均严格按照《大气降水样品的采集与保存》(GB 13580.2 - 92) 的相关规定执行^[3]。

分别采用 AAS 法、ICP - AES 法和 IC 法测定降水样品, 设置仪器最佳测定条件和参数, 绘制标准曲线, 计算被测物质含量。

2 结果与讨论

2.1 3种方法检出限的比较

根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168 - 2010) 附录 A, 按照样品分析的全部步骤, 对空白样品进行 7 次平行测定, 计算 3 种方法的检出限, 结果见表 1。

表 1 3 种方法的检出限 mg/L
Table 1 The detection limit of 3 methods mg/L

分析方法	检出限			
	钾	钠	钙	镁
AAS 法	0.01	0.01	0.02	0.003
ICP - AES 法	0.001	0.011	0.006	0.001
IC 法	0.01	0.02	0.02	0.003

由表 1 可见, 3 种方法测定钠和镁的检出限无明显差异, 而 ICP - AES 法测定钾和钙的检出限比 AAS 法和 IC 法低一个数量级, 具有一定的优势。

2.2 3种方法精密度的比较

配制 1.00 mg/L 钾、钠、钙、镁混合标准溶液, 分别用 3 种方法平行测定 12 次, 结果见表 2。

由表 2 可见, 3 种方法测定值的 RSD 均 < 5%, 在允许误差范围内, 符合质量控制的要求。ICP - AES 法测定值的 RSD ≤ 1.0%, 重现性最佳; IC 法除了钠之外, 钾、钙、镁测定值的重现性较好; AAS 法的精密度相比略差。

2.3 3种方法准确度的比较

我国降水中钾、钠离子的质量浓度为 0 至几 mg/L, 钙、镁离子的质量浓度为 0 至几十 mg/L^[4]。该试验选择国家环境保护部标准样品研究所研制

的质控样(批号 202609), 分别用 3 种方法测定, 结果均在保证值范围内, 见表 3。

表 2 3 种方法精密度试验结果
Table 2 The result of precision of 3 methods

分析方法	分析项目	测定均值	标准偏差	RSD
		$\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$s / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	/%
AAS 法	钾	1.01	0.021 0	2.1
	钠	0.990	0.019 0	1.9
	钙	1.03	0.039 0	3.8
	镁	1.00	0.023 0	2.3
ICP - AES 法	钾	1.00	0.009 4	0.9
	钠	0.994	0.008 6	0.9
	钙	1.02	0.009 5	0.9
	镁	1.02	0.009 7	1.0
IC 法	钾	1.00	0.006 9	0.7
	钠	0.986	0.015 0	1.5
	钙	0.995	0.007 1	0.7
	镁	1.00	0.005 2	0.5

表 3 3 种方法对质控样的测定结果 (n = 6)
Table 3 The determination results of control sample of 3 methods (n = 6)

分析方法	分析项目	测定均值	相对误差	保证值
		$\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	/%	$\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
AAS 法	钾	1.24	-3.9	1.29 ± 0.06
	钠	1.15	-3.4	1.19 ± 0.05
	钙	4.01	1.8	3.94 ± 0.16
	镁	0.220	4.8	0.210 ± 0.021
ICP - AES 法	钾	1.30	0.8	1.29 ± 0.06
	钠	1.17	-1.7	1.19 ± 0.05
	钙	3.99	1.3	3.94 ± 0.16
	镁	0.218	3.8	0.210 ± 0.021
IC 法	钾	1.31	1.6	1.29 ± 0.06
	钠	1.20	0.8	1.19 ± 0.05
	钙	4.04	2.5	3.94 ± 0.16
	镁	0.224	6.7	0.210 ± 0.021

2.4 3种方法加标回收率的比较

在降水样品中加入钾、钠、钙、镁混合标准溶液, 用 3 种方法分别测定, 各项目加标回收率均在 90% ~ 110% 范围内, 符合质控要求, 结果见表 4。

2.5 实际样品比对试验

采集 6 个降水样品, 分别用 3 种方法测定, 结果见表 5。

按照文献[5]中总体均值的统计检验(成对观测值情形下两个均值的比较), 对 3 种方法的测定结果分别进行 t 检验。

表 4 3 种方法加标回收率的比较($n = 6$)

Table 4 The comparison of recovery rate of 3 methods($n = 6$)

分析方法	分析项目	本底质量 $m/\mu\text{g}$	加标质量 $m/\mu\text{g}$	测定值 $m/\mu\text{g}$	回收率范围/%
AAS 法	钾	34.0	30.0	62.8 ~ 64.9	96.0 ~ 103
	钠	47.0	30.0	75.4 ~ 77.9	94.7 ~ 103
	钙	66.0	30.0	94.8 ~ 97.8	96.0 ~ 106
	镁	16.0	30.0	45.5 ~ 47.3	98.3 ~ 104
ICP - AES 法	钾	30.0	30.0	58.7 ~ 61.8	95.7 ~ 106
	钠	45.0	30.0	73.1 ~ 77.2	93.7 ~ 107
	钙	58.0	30.0	86.5 ~ 89.6	95.0 ~ 105
	镁	15.0	30.0	44.3 ~ 46.4	97.7 ~ 105
IC 法	钾	32.0	30.0	61.8 ~ 63.9	99.3 ~ 106
	钠	48.0	30.0	77.2 ~ 80.3	97.3 ~ 108
	钙	62.0	30.0	90.6 ~ 93.7	95.3 ~ 106
	镁	14.0	30.0	44.3 ~ 46.4	101 ~ 108

表 5 实际样品比对试验结果($n = 6$)

Table 5 The actual sample comparison test results ($n = 6$)

样品	AAS 法				ICP - AES 法				IC 法			
	钾	钠	钙	镁	钾	钠	钙	镁	钾	钠	钙	镁
1	0.16	0.91	0.65	0.13	0.18	0.90	0.71	0.15	0.21	0.86	0.70	0.16
2	0.41	4.56	1.86	0.60	0.44	4.51	2.10	0.59	0.47	4.64	2.22	0.62
3	0.11	0.18	0.40	0.09	0.12	0.19	0.47	0.10	0.08	0.16	0.37	0.08
4	0.34	0.47	0.66	0.16	0.30	0.45	0.58	0.15	0.32	0.48	0.62	0.14
5	0.12	0.93	0.82	0.24	0.10	0.86	0.75	0.25	0.12	0.87	0.72	0.27
6	0.08	0.40	0.29	0.09	0.07	0.42	0.26	0.09	0.08	0.37	0.25	0.11

ICP - AES 法与 AAS 法的 t 检验结果为: t (钾) = 0.157; t (钠) = 1.418; t (钙) = 0.646; t (镁) = 0.673。给定 $t_{0.05(5)} = 2.571$, 两种方法的测定结果之间无显著性差异。

IC 法与 AAS 法的 t 检验结果为: t (钾) = 0.662; t (钠) = 0.560; t (钙) = 0.488; t (镁) = 1.345。给定 $t_{0.05(5)} = 2.571$, 两种方法的测定结果之间无显著性差异。

ICP - AES 法与 IC 法的 t 检验结果为: t (钾) = 1.083; t (钠) = 0.303; t (钙) = 0.057; t (镁) = 1.051。给定 $t_{0.05(5)} = 2.571$, 两种方法的测定结果之间无显著性差异。

3 结语

ICP - AES 法、IC 法与 AAS 法对降水中钾、钠、钙、镁的测定结果经 t 检验无显著性差异。ICP - AES 法一次进样可同时测定几十种金属离子, IC 法一次进样除了可测定钾、钠、钙、镁 4 种金属离子外, 还可以同时测定铵离子及多种阴离子, 在样品多组分同时测定方面比 AAS 法更加优越, 并具有操作简单、试剂消耗量少等优点^[6]。此外, ICP -

AES 法比 IC 法和 AAS 法分析速度快, 更适合批量样品分析。

[参考文献]

- [1] 国家环境保护局. GB 13580.12 - 92 大气降水中钠、钾的测定 原子吸收分光光度法 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992.
- [2] 国家环境保护局. GB 13580.13 - 92 大气降水中钙、镁的测定 原子吸收分光光度法 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992.
- [3] 吴福全. 酸雨的测定及其质量控制 [J]. 环境监测管理与技术 2002, 14(3): 42 - 43.
- [4] 国家环境保护总局《空气和废气监测分析方法》编委会. 空气和废气监测分析方法 [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社 2003: 328 - 331.
- [5] 中国环境监测总站《环境水质监测质量保证手册》编写组. 环境水质监测质量保证手册 [M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社 2009: 264 - 266.
- [6] 刘耀华, 杨文武. 离子色谱法测定矿泉水中 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} [J]. 环境监测管理与技术 2010, 22(4): 53 - 54.

本栏目责任编辑 李文峻 陈宝琳 姚朝英 吴珊