

电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)与火焰原子吸收法(AAS)测定水中铁、锰方法比对

邓晓庆

(云南省环境监测中心站, 云南 昆明 650034)

摘要: 采用电感耦合等离子体发射光谱法、火焰原子吸收法测定水中的铁、锰, 优化了测定条件。结果表明, 两种方法检出限均较低, 准确度高, 精密度好, 具有很强的可比性。

关键词: 电感耦合等离子体发射光谱法; 火焰原子吸收法; 铁; 锰

中图分类号: X832

文献标识码: B

文章编号: 1674-6732(2013)-01-0026-04

Compare between Inductively Coupled Plasma Emission Method and Flame Atomic Absorption Method of Determination of Iron and Manganese in Water Sample

DENG Xiao-qing

(Yunnan Provincial Environmental Monitoring Central Station, Kunming, Yunnan 650034, China)

ABSTRACT: Inductively coupled plasma emission method, flame atomic absorption method, determination of iron and manganese in water sample and the determination condition was optimized in this paper. The results showed that these methods detection limit were low, analytical accuracy and precision were good as well. The two methods were comparability.

KEY WORDS: ICP-AES method; FLAAS method; Fe; Mn

测定水中铁锰常见的方法有原子吸收法、电感耦合等离子体发射光谱法、分光光度法。电感耦合等离子体发射光谱法作为一种新的分析方法, 以检出限低、准确度高、精密度高、线性范围宽、分析速度快、能同时对多元素进行测定的优点已经逐步应用到环境监测的常规分析中。火焰原子吸收法和等离子发射光谱法测定水中铁锰与分光光度法相比, 操作简便快速、干扰少、且灵敏度高。笔者主要介绍了电感耦合等离子体发射光谱法和原子吸收法测定水中铁锰的分析条件, 并对两种分析方法进行比对。结果表明两种方法测定水中铁锰均具有精密度高、准确度好的特点, 且具有很强的可比性, 都能满足水和废水中铁锰的测定。

1 ICP-AES 法

1.1 方法原理

过滤或消解处理过的样品在等离子体火炬的高温下被原子化、电离、激发^[2]。不同元素的原子在激发或电离时可发射出特征光谱, 特征光谱的强

弱与样品中原子浓度有关, 即可定量测定样品中各元素的含量。

1.2 实验条件

1.2.1 仪器

美国 Leeman 公司 Profile 型电感耦合等离子体发射光谱仪, 直读式中阶梯光栅顺序扫描型, WINICP 1.3 操作软件。

1.2.2 试剂

- (1) 纯水(二级)。
- (2) 盐酸(HCL): 优级纯。
- (3) 1% 盐酸溶液: 用盐酸 2) 配制。
- (4) (1+1) 盐酸: 用盐酸 2) 配制。
- (5) 硝酸(HNO₃): 优级纯。
- (6) 氩气: 钢瓶气, 纯度≥99.99%。
- (7) 标准溶液, 见表 1。

收稿日期: 2012-02-01; 修订日期: 2012-02-23

作者简介: 邓晓庆(1978—), 女, 工程师, 本科, 从事环境监测分析工作。

表1 标准溶液一览表

名称	浓度/mg · L ⁻¹	配制单位
铁	500	国家环境标准样品研究所
锰	500	国家环境标准样品研究所

1.3 测定

1.3.1 标准系列溶液的配制

用 500 mg/L 铁、锰标准溶液逐级稀释为 10 mg/L 铁锰混合标准使用溶液,分别取 10 mg/L 铁锰混合标准使用溶液 0.00,1.00,2.50,5.00,10.00 mL 于 5 个 50 mL 容量瓶,用 1% 盐酸溶液定容,摇匀配制成 0.00,0.20,0.50,1.00,2.00 mg/L 铁锰混合标准系列。

1.3.2 样品的预处理

(1) 测定溶解态元素:样品采集后立即通过 0.45 μm 滤膜过滤,加入盐酸至含量达到 1%。

(2) 测定元素总量:直接上机或取 25.00 mL 的样品加 2 mL 硝酸在电热板上消解,冷却后定容至 25.00 mL 比色管。

(3) 空白溶液:取与样品相同体积的水按相同手续制备试剂空白溶液。

1.3.3 仪器工作条件

(1) 仪器工作条件的优化

利用仪器工作软件优化雾化器压力及样品提升速率,先固定某一样品提升速率,在不同雾化器压力条件下吸喷 10 mg/L 锰标准溶液,工作软件寻找到 %RSD(强度短期稳定性)最小时所对应的雾化器压力即为最佳雾化器压力;在最佳雾化器压力条件下,在不同样品提升速率条件下寻找到 %RSD(强度短期稳定性)最小时所对应的样品提升速率即为最佳样品提升速率,实验经过优化后的雾化器压力为 53 PSI,样品提升速率为 0.9 mL/min。测定铁锰仪器工作条件见表 2。

表2 仪器工作条件

功率	1.1 kW
雾化器压力	53 PSI
冷却气流量	19 L/min
辅助气流量	0 L/min
溶液提升量	0.9 mL/min

(2) 分析谱线的选择

仪器推荐的铁分析谱线有 259.940 nm 和 238.204 nm,其中 259.940 nm 谱线的信背比为 4 800,主要干扰元素为 Ir、Pa,而 238.204 nm 谱线的信背比为 6 500,主要干扰元素为 Co,根据自然环境中的特点,选用干扰最少的 259.940 nm 谱线作为铁的分析谱线。

仪器推荐的锰分析谱线有 257.610 nm 和 259.373 nm,其中 257.610 nm 谱线的信背比为 22 000,主要干扰元素为 Fe、Hg、Te,而 259.373 nm 谱线的信背比为 19 000,主要干扰元素为 Fe、Ti、Mo、Na,根据自然环境中的特点,选用谱线的信背比最高,干扰最少的 257.610 nm 谱线作为锰的分析谱线。测定铁锰元素采用的分析波长条件表 3。

表3 测定铁锰元素采用的分析波长条件

元素	铁	锰
波长/nm	259.940	257.610

1.3.4 样品测定

等离子体稳定后,由低至高依次分析标准系列各溶液,确认工作曲线后,用质控样检查工作曲线准确无误后,可进行样品的分析。

1.4 校准与数据结果

1.4.1 标准曲线的绘制

根据标准系列各溶液浓度和相应的强度绘制标准曲线。铁锰元素电感耦合等离子体发射光谱法标准曲线回归方程见表 4。

表4 ICP-AES 法标准曲线

名称	浓度/(mg · L ⁻¹)	0.00	0.20	0.50	1.00	2.00	回归方程	相关系数
铁	强度	15 473	86 360	192 922	376 041	729 436	$y = 2.796 \times 10^{-6}x - 4.31 \times 10^{-2}$	0.999 9
锰	强度	9 270	297 062	733 194	1 458 367	2 907 010	$y = 6.899 \times 10^{-7}x - 5.84 \times 10^{-3}$	1.000

1.4.2 样品结果的计算

由样品的强度,从标准曲线上可获得样品的相应浓度 c ,以 mg/L 计。如果试样在测定前进行了稀释,应将测定结果乘以一个相应的倍数。测定结果保留 3 位有效数字。铁锰元素电感耦合等离子体发射光谱法已知样测定结果见表 5,未知样测定结果见表 6。

表 5 ICP-AES 法已知样结果

元素\结果	已知标样/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	已知标样/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	均值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	已知标样 保证值	相对标准 偏差/%
铁	1.93	1.91	1.92	1.92 ± 0.13	0.52
锰	1.45	1.47	1.46	1.45 ± 0.08	0.68

表 6 ICP-AES 法未知样结果

元素\结果	未知标样/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	未知标样/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	未知标样/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	未知标样/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	未知标样/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	未知标样/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	均值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	相对标准 偏差/%
铁	1.88	1.90	1.92	1.90	1.91	1.88	1.90	0.84
锰	1.44	1.44	1.44	1.41	1.44	1.43	1.43	0.84

2 AAS 法

2.1 方法原理

由光源发出的特征辐射能被试样中被测元素的基态原子吸收,使辐射强度减弱,从辐射强度减弱的程度与样品中原子浓度有关,从而定量测定样品中铁、锰元素的含量。

2.2 实验条件

Thermo Elemental Solaar M6 原子吸收光谱仪(氙灯,塞曼扣背景)、铁、锰空心阴极灯(北京朝阳天宫电器厂)。

2.3 测定

AAS 法采用的试剂、标准溶液配制、样品预处理、样品测定均同 ICP-AES 法。

测定铁、锰火焰原子吸收仪器工作条件见表 7。

表 7 测定铁、锰火焰原子吸收仪器工作条件

元素	铁	锰
波长/nm	248.3	279.5
通带宽度/nm	0.2	0.2
扣背景方式	四线氙灯	四线氙灯
燃气流量/($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	1.1	1.1
燃烧器高度/mm	7.0	7.0
灯电流/mA	6	6

2.4 校准与数据结果

2.4.1 标准曲线的绘制

铁锰元素火焰原子吸收法标准曲线回归方程见表 8。

表 8 AAS 法标准曲线

名称	浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.00	0.20	0.50	1.00	2.00	回归方程	相关系数
铁	吸光度	0.000 4	0.039 9	0.097 3	0.190 9	0.358 8	$y = 0.178\,9x - 4.68 \times 10^{-3}$	0.999 4
	扣除空白吸光度	0.000 0	0.039 5	0.096 9	0.190 5	0.358 4		
锰	吸光度	0.000 1	0.088 0	0.216 7	0.414 6	0.758 4	$y = 0.377\,6x + 0.016$	0.998
	扣除空白吸光度	0.000 0	0.087 9	0.216 6	0.414 5	0.758 3		

2.4.2 样品结果的计算

铁锰元素火焰原子吸收法已知样测定结果见表 9,未知样测定结果见表 10。

表 9 AAS 法已知样结果

元素\结果	已知标样/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	已知标样/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	均值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	已知标样 保证值	相对标准 偏差/%
铁	1.92	1.92	1.92	1.92 ± 0.13	0
锰	1.50	1.50	1.50	1.45 ± 0.08	3.4

表 10 AAS 法未知样结果

结果 元素	未知标样/ (mg · L ⁻¹)	未知标样/ (mg · L ⁻¹)	未知标样/ (mg · L ⁻¹)	未知标样/ (mg · L ⁻¹)	未知标样/ (mg · L ⁻¹)	未知标样/ (mg · L ⁻¹)	均值/ (mg · L ⁻¹)	相对标准 偏差/%
铁	1.93	1.93	1.92	1.94	1.93	1.93	1.93	0.33
锰	1.49	1.50	1.49	1.49	1.50	1.50	1.50	0.37

3 结果与讨论

3.1 标准曲线的绘制

以测得的强度(吸光度)与对应的浓度绘制标准曲线,铁锰元素呈现了良好的线性关系,相关系数均>0.995,两种方法元素相关性见表 11,均满足分析要求。

表 11 元素相关性

名称	ICP-AES 法相关系数	AAS 法相关系数
铁	0.999 9	0.999 4
锰	1.000	0.998

3.2 方法检出限、精密度、准确性

3.2.1 检出限

对空白进行 11 次测定,据 IUPAC 建议检出限 LOD=3SD,SD 为空白 11 次的浓度值的标准偏差,两种方法元素检出限见表 12,均满足分析要求。

表 12 元素检出限

名称	ICP-AES 法检出限/(mg · L ⁻¹)	AAS 法检出限/ (mg · L ⁻¹)
铁	0.03	0.03
锰	0.001	0.01

3.2.2 精密度

对同一标准未知样品重复 6 次测定,两种方法相对标准偏差均满足分析要求见表 13。

表 13 元素标准偏差

名称	ICP-AES 法相对标准偏差/%	AAS 法相对标准偏差/%
铁	0.84	0.33
锰	0.84	0.37

3.2.3 准确度

对国家标准样品进行测定,均在国家标准值范围内,准确度高,进行加标回收率实验,加标回收率结果见表 14。

表 14 加标回收率结果

名称	ICP-AES 法加标回收率/%	AAS 法加标回收率/%
铁	95.0 ~ 97.5	97.5 ~ 100
锰	96.25 ~ 103.8	95.0 ~ 97.5

4 结论

ICP-AES 法和 AAS 法测定水中铁、锰检出限低,准确度高,精密度好,结果准确可靠,操作简便,均可以应用于环境监测的日常常规分析中。两种方法所测结果均有很强可比性,区别在于电感耦合等离子体发射光谱法可多元素同时测定,分析速度更快,但是购买仪器价格较高,同时使用成本也较高,建议多元素测定时使用电感耦合等离子体发射光谱仪,单元素测定时使用火焰原子吸收光谱仪,这样既节约使用成本,也充分发挥了各台仪器的优点。

[参考文献]

[1] 国家环保局. 水和废水监测分析方法,第四版增补版[M]. 北京:中国环境科学出版社,2002.
[2] 邓晓庆. 电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤铜锌锰镍铬钒全钾[J]. 环境科学导刊,2010,29(6):90-92.