

水中钾、钠两种测定方法的比较研究

任妍冰,姚 远,王 清

(连云港市环境监测中心站,江苏 连云港 222001)

摘 要: 对测定水中钾、钠的两种方法——离子色谱法和电感耦合等离子体原子发射光谱法在检出限、校准曲线、精密度、准确度等方面进行了全面比较,并进行了干扰实验研究,得出两者精密度小于5%,准确度符合要求,两者的测定结果无显著性差异。

关键词: 钾;钠;离子色谱法;电感耦合等离子体原子发射光谱法;比较

中图分类号: X832

文献标识码: A

文章编号: 1674-6732(2013)-05-0029-03

Comparison of Two Methods for Detecting Sodium & Potassium in water

REN Yan-bing, YAO Yuan, WANG Qing

(Lianyungang Environmental Monitoring Central Station, Lianyungang, Jiangsu 222001, China)

ABSTRACT: This paper compared IC and ICP-AES in aspects of calibration curve, detection limit, precision and accuracy of determining sodium and potassium in water. The interference experiment was also conducted. The results showed the precision was less than 5% and accuracy conformed to the requirement. There were no significant differences between the measured results.

KEY WORDS: sodium; potassium; IC; ICP-AES; comparison

钾是植物的基本营养元素,存在于所有的天然水中,钾含量过高的话,会影响植物的生长力。钠也存在于大多数天然水中,含量过高容易引起土壤的盐渍化,危害植物生长,人类摄入过多的钠,会引起高血压和水肿。因此,钾和钠是降水、地下水、饮用水监测的常规项目。目前,测定水(含降水)中的钾、钠的常用方法为离子色谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱法和火焰原子吸收法。原子吸收法测量误差较大、较难操作、重现性较差,已经很少使用。目前,主要用离子色谱法(IC)、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)这两种方法进行测定。《检测和校准实验室能力的通用要求》中指出,使用不同方法进行重复检测或校准作为检测结果质量保证的手段之一^[1]。据此要求,笔者通过大量试验,对离子色谱法和电感耦合等离子体原子发射光谱法测定水中钾、钠进行了比较研究。

1 主要分析仪器、试剂、实验条件

两种方法的主要仪器、试剂和实验条件见表1^[2]。

表1 水中钾、钠两种分析方法的主要仪器、试剂和实验条件

方法	IC	ICP-AES
主要仪器	881 Compact IC pro 1(瑞士万通)	Icap 6300 Duo (Thermo Fishon)
主要试剂	钾、钠标准溶液、硝酸+吡啶二羧酸阳离子淋洗液	钾、钠标准溶液、硝酸(优级纯)、盐酸(优级纯)
实验条件	色谱柱类型: Metrosep C150/4.0; 进样流速:0.900 mL/min; 温度:20℃;	高纯氩气,流量0.5 L/min; 选择波长:K 766、Na 588; 进样流速:0.75 L/min; 温度20℃

2 实验结果

2.1 校准曲线与检出限比较

两种方法的校准曲线和检出限比较见表2。

收稿日期: 2012-08-07;修订日期: 2013-06-28

作者简介: 任妍冰(1982—),女,工程师,本科,从事环境监测工作。

表 2 两种方法的校准曲线和检出限的比较

方法	IC		ICP - AES	
	K	Na	K	Na
校准曲线	$y = -4.19688E^{-3} + 5.35730E^{-3}x$	$y = 9.29107E^{-3} + 9.00317E^{-3}x$	$y = 1.26 \times 10^5x + 5419.1$	$y = 3.51 \times 10^5x + 45421.3$
$y = a + bx$	$E^{-3}x$	$E^{-3}x$		
相关系数 r	0.9999	0.9998	0.9999	0.9948
检出限/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.01	0.01	0.003	0.0006

由表 2 可见,两种方法测定水中钾离子时,校准曲线的相关性都较好, $r > 0.999$ 。IC 法测定水中的钠离子时,由于水中、气中都含钠元素,操作人也极易引入钠元素,使得背景偏高,影响线性和实验结果。可以通过用去离子水多次清洗实验器皿、增加样品间清洗时间等手段改善,相关系数也可达 0.999 以上。ICP - AES 测定时,含量较高时,钠离子附着在离子雾化器上,钠的焰色反应是砖红色,整个雾化器变红,使得线性较差。仪器法要求校准曲线的相关性为 $r > 0.990$, 也能满足实验质控要求。

ICP - AES 法检出限钾为 0.003 mg/L 、钠为 0.0006 mg/L , 远低于 IC 法的 0.01 mg/L 和 0.01 mg/L 。

2.2 方法精密度和准确度的比较

两种方法的精密度和准确度比较分别见表 3、表 4。

表 3 两种方法的精密度比较

方法	元素	五次测定值/(mg · L ⁻¹)					均值/ (mg · L ⁻¹)	RSD/ %
IC	K	1.057	1.048	1.053	1.061	1.074	1.059	0.93
	Na	1.024	1.031	1.028	1.018	1.022	1.025	0.50
ICP-AES	K	0.910 6	0.915 8	0.915 8	0.916 6	0.914 2	0.914 6	0.26
	Na	1.073	1.074	1.074	1.068	1.072	1.072	0.23

表 4 两种方法的准确度比较

方法	元素	理论值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	测定值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)		平均值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	相对 误差/%	
ICP - AES	K	1.000	0.910 6	0.915 8	0.915 8	0.914 1	8.60
	Na	1.000	1.073	1.074	1.074	1.074	7.40
IC	K	1.000	1.057	1.048	1.053	1.053	5.30
	Na	1.000	1.024	1.031	1.028	1.028	2.80

由表 3 可见,两种方法的精密度较好, RSD 均小于 5%。

用真值为 1.000 mg/L 的标准样品进行准确度

试验,结果见表 4。

可见,用理论值为 1.000 mg/L 的标准样品进行实验时,两种方法的准确度也较好。

但是笔者在日常分析中发现,IC 法由于钠离子存在着基体干扰,分析较低浓度时,准确度略差,而分析较高浓度时,由于可以稀释合适的倍数再进行分析,基体干扰影响不大,为此,笔者又用钾、钠混标,测试了保证准确度的具体测定范围,结果见表 5。

表 5 保证准确度的浓度范围实验

方法	元素	混标浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	测得值均值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	是否 符合
ICP - AES	K	0.501 $\pm$ 0.043	0.522	是
		1.20 $\pm$ 0.11	1.23	是
	Na	0.796 $\pm$ 0.040	0.801	是
		1.50 $\pm$ 0.05	1.50	是
IC	K	0.501 $\pm$ 0.043	0.536	是
		1.20 $\pm$ 0.11	1.23	是
	Na	0.796 $\pm$ 0.040	0.636	否
		1.50 $\pm$ 0.05	1.50	是

可见,ICP - AES 法测得值均在允许范围内,而 IC 法测定钠离子 1.000 mg/L 以下的样品时,偏差较大,已不在允许范围内。故分析低含量 Na 离子水样时,不宜选用 IC 法。

2.3 两种测定方法的显著性检验

对同一标准样品进行多次测定,结果见表 6。

表 6 两种方法的显著性实验

元素	方法	测得值/(mg · L ⁻¹)						
K	ICP - AES	1.28	1.26	1.25	1.24	1.14	1.18	
	IC	1.25	1.19	1.24	1.23	1.26	1.23	
Na	ICP - AES	1.50	1.48	1.50	1.51	1.50	1.52	
	IC	1.48	1.46	1.54	1.49	1.53	1.49	

对两种方法两种元素的结果进行 t 检验^[3], 钾的 $t = 0.303$, 钠的 $t = 0.268$ 。给定 $\alpha = 0.05$, 查表得 $t_{0.05}(6) = 2.57$, t 值均小于 2.57, 故两种元素两种方法的测定结果之间无显著性差异。

2.4 实际样品分析

表 7 两种方法具体样品分析

水样名称	$\rho(K)/(mg \cdot L^{-1})$			$\rho(Na)/(mg \cdot L^{-1})$		
	IC	ICP-AES	RSD/%	IC	ICP-AES	RSD/%
降水 (监测站)	0.54	0.55	1.83	1.80	1.83	1.65
地下水(海 州双龙井)	56.0	54.3	3.08	116	118	1.71
自来水	5.49	5.61	2.16	65	67	3.03

可见, 实际样品分析时, 相对标准偏差均小于 5%。

2.5 酸度和盐度对结果的影响

笔者在做样品考核的过程中发现, 按照标准样品稀释方法用 1% 的盐酸稀释样品, 用 IC 法分析无信号值, 用 ICP-AES 法分析测出的值在允许范围内。经过多次实验, 发现酸度过大影响 IC 法测定, $pH \leq 2$ 时, 几乎无信号值, pH 为 3~7 时, 信号值正常, 测得值符合要求, 故在用 IC 法进行样品分析时, 要注意酸度对分析结果的影响。

盐度过高时, 用 IC 法分析会严重损坏离子交换柱, 故海水、淡水海水交汇处等盐度高的水样, 不宜采用 IC 法。

2.6 共存离子对结果的影响

由于水源水及饮用水相对比较洁净, 金属元素含量很低, 对钾、钠、钙、镁的测定均无干扰。但用 ICP-AES 法分析时, 2.0 mg/L 的 Zn、100.0 mg/L 的 Mg 干扰 Na 的测定, 50.0 mg/L 的 Na 干扰 K 的测定。^[4]

3 结论

IC 法和 ICP-AES 法的校准曲线, 钾离子的相

关性均较好, IC 法可以通过优化实验条件改善钠离子线性, 而 ICP-AES 法由于钠离子易附着在雾化器上等原因, 线性略差; ICP-AES 的检出限远低于 IC 法; 两种方法的精密度和准确度均较好, IC 法分析 1.000 mg/L 以下的钠离子, 准确性较差, 故低含量钠离子水样不建议使用 IC 法; 具体样品分析时, 偏差均在 5% 以下; 两种方法分别测定同一浓度样品时, 经统计学检验无显著性差异。水样 $pH \leq 2$ 时, IC 法不适用, 一般在 pH 3~7 为宜; 从保护色谱柱的角度, 盐度大的水样不宜用 IC 法; 用 ICP-AES 法分析时, 过高浓度的 Mg 干扰 Na 的测定, 过高浓度的 Na 干扰 K 的测定。

从总体上看, ICP-AES 在测定水中钾、钠的检出限低, 能准确测定低含量样品, 受酸度、盐度的影响小, 但是使用的试剂和气体纯度高, 对实验环境要求高, 需要冷却水系统, 水、电、气、试剂、仪器等方面价格昂贵, 且做高浓度样品时, 易污染管路, 而 IC 法从经济方面考虑较实惠, 做常量分析时, 准确度和精密度均较好, 故建议常量、微量、盐度高样品宜使用 ICP-AES 法, 淡水、常量分析时, 选用 IC 法, 在保证监测结果准确度的前提下最大程度的节约监测成本。

[参考文献]

[1] GB/T27025:2008/ISO/IEC. 17025:2005, 检验和校准实验室能力的通用要求[S].
[2] 国家环境保护总局、《水和废水监测分析方法》编委会编. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002:291-298.
[3] 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]. 北京: 化学工业出版社, 1994:264-300.
[4] 郑芳. ICP-AES 法同时测定水中钾、钠、钙、镁的研究[J]. 福建分析测试, 2004, 13(3-4), 2031-2033.

投稿须知

为提高编辑部工作效率, 缩短稿件审改周期, 《环境监控与预警》编辑部在线采编系统现已启用, 投稿时, 请作者进入《环境监控与预警》编辑部网站(<http://www.hjjkyyj.com>)。首先注册用户名, 填写相关信息后登陆, 按页面提示要求进行投稿及查询。谢谢合作!

《环境监控与预警》编辑部