

监测与评价

火焰原子吸收光谱法测定河水中的钠

裴青¹, 胡波²

(1. 云南省保山市农业环境保护监测站, 云南 保山 678000;

2. 甘肃省水环境监测中心, 甘肃 兰州 730000)

摘要:建立了乙炔-火焰原子吸收光谱法测定河水中钠含量的方法,探讨了反应体系、消电离剂硝酸铯浓度、乙炔流量及燃烧器高度对检测信号的影响。在优化条件下,方法的线性范围为 0-125.0 mg/L, $r=0.9990$ ($n=6$), 检出限为 0.40 mg/L (3σ , $n=11$), 测定下限为 1.60 mg/L。该方法首次用于黑河水中钠元素的分析,样品加标回收率达到 94.2%-103.4%, 相对标准偏差为 2.0% ($n=6$)。该方法用硝酸铯作消电离剂,抑制了测定过程中钠的电离,提高了测定的灵敏度和准确度,方法具有很好的线性、精密度和准确性,可用于地表水中钠元素含量的测定。

关键词: 河水; 钠; 火焰原子吸收光谱法; 消电离剂; 含量测定

中图分类号: X83 文献标识码: A 文章编号: 1006-8759(2018)04-0055-04

DETERMINATION OF SODIUM IN RIVER WATER BY FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

PEI Qing¹, HU Bo²

(1. Baoshan Monitoring Station of Agricultural Environment Protection, Boshan 678000, China; 2. Gansu Water Environmental Monitoring Centre, Lanzhou 730000, China)

Abstract: An acetylene-flame atomic absorption spectrometry (FAAS) method was established to detect sodium in river water samples. The effects of some experiment conditions were discussed, such as reaction system composition, deionization agent (Caesium nitrate) concentration, acetylene flow rate, and burner height on the detection signal. Under the optimum conditions, the linear range of the acetylene-FAAS method was 0-125mg/L, $r=0.9990$ ($n=6$), the detection limit was 0.40 mg/L (3σ , $n=11$), and the lower limit was 1.6 mg/L. Based on the first application of this method for Heihe River water samples, the recovery rate ranged from 94.2% to 103.4% with a relative standard deviation of 2.00% ($n=6$). Caesium Nitrate was applied as a deionization agent to inhibit the ionization of sodium during detection and improve the sensitivity and accuracy. Thus the acetylene-FAAS method could be applied in the determination of sodium in the natural water samples due to perfect linearity, precision and accuracy.

Key words: River; Sodium; Flame atomic absorption spectrometry(FAAS); Deionization agent; Content determination.

钠广泛存在于自然界,是天然水中溶解度很大的元素。水中钠的含量对人民群众的身体健康

和工农业生产意义重大。钠的分析方法有温度滴定法、容量滴定法^[1]、电感耦合等离子体-原子发射光谱法(ICP-AES)、离子色谱法(IC)、原子吸收光谱法(AAS)、电感耦合等离子体-质谱法(ICP-MS)^[2]等方法。各种分析方法在钠元素的分析中都取得了

收稿日期:2017-11-13

第一作者简介:裴青(1978-),男,甘肃张掖人,工程师,硕士,主要从事农业环境监测工作。

成功,各有优势,但也各有局限性。原子吸收光谱法测定元素时灵敏度高,抗干扰能力强,特效性、稳定性好,适用范围广,可测定七十多种元素,在测定矿物质、金属及其合金、环境等试样中的金属元素时,原子吸收光谱法往往是一种首选的定量方法^[3],该方法广泛应用于样品中单独元素的分析测定^[4-6],也可以用同一样品分析多种元素^[7]。火焰原子吸收光谱法克服了石墨炉原子吸收光谱法重复性差的特点,成为环境水中测定金属的标准方法。为了解我国第二大内陆河黑河水体的基本特征,本文建立火焰原子吸收光谱法,在标准溶液和样品中均加入硝酸铯溶液作消电离剂,消除了测定过程中钠的电离,对黑河水中钠元素的含量进行了分析研究,以期对黑河的治理提供参考依据。

表1 仪器工作参数

元素	灯电流/mA	波长/nm	空气流量/L·min ⁻¹	乙炔流量/mL·min ⁻¹	燃烧器高度/nm	狭缝宽度/nm
钠	3	330.2	11.0	1 500	6	0.4

1.2.2 硝酸铯溶液的配制

准确称取 14.286 g 硝酸铯 (CsNO₃) 溶于 100 mL, 0.50 % (φ) 的硝酸溶液中, 配制成质量百分比浓度为 12.5 % 的硝酸铯溶液, 用时根据所需浓度稀释。

1.2.3 标准曲线的配制

用 0.50 (φ) 的硝酸溶液, 将安培瓶中 500 mg/L 的钠标准溶液稀释至浓度为 200 mg/L 的钠标准使用液, 备用。

取 6 只 100 mL 的容量瓶, 各加 2.0 mL, 12.5 % (ω) 的硝酸铯溶液, 然后分别加入不同体积的钠标准使用液, 用 0.50 % (φ) 的硝酸溶液定容, 配制成浓度分别为 0、10.0、20.0、40.0、80.0、125.0 mg/L 的钠标准系列溶液, 按相同程序制备空白溶液。

1.2.4 样品处理

水样采集后, 立即用 0.45 μm 的滤膜过滤, 取续滤液, 用硝酸将其调至 PH ≤ 2, 盛装在聚乙烯瓶中。准确量取该处理过的水样 100 mL 于 250 mL 烧杯中, 放在电热板上 (温度不超过 100 °C) 蒸发至近干, 冷却后, 用 0.50 % (φ) 的硝酸溶液溶解残渣, 转入 100 mL 容量瓶中, 加入 12.5 % (ω) 的硝酸铯溶液 2 mL, 用 0.50 % (φ) 的硝酸溶液洗涤烧杯内壁, 溶液转入容量瓶, 用 0.50 % (φ) 的硝酸溶液定容至刻度, 摇匀; 按相同程序制备空白溶液,

1 试验部分

1.1 主要仪器与试剂

TAS-990 型原子吸收分光光度计, 北京普析通用仪器有限公司; 钠元素空心阴极灯, 北京普析通用仪器有限公司。

硝酸 (优级纯), 天津科密欧化学试剂有限公司; 硝酸铯 (光谱纯), 国药集团化学试剂有限公司; 钠标准溶液 (安培瓶) 500 mg/L, 水利部水环境监测评价研究中心; 二次去离子水; 其他试剂 (分析纯), 市售。

1.2 实验方法

1.2.1 仪器测定条件

仪器测定条件见表 1

上机测定。

2 结果与分析

2.1 分析线的选择

原子吸收强度正比于谱线振子强度与基态原子数。通常选择元素共振谱线作分析线, 这样可以提高灵敏度, 但共振线不一定是最高灵敏度吸收线。根据本地区水样中钠离子浓度较高的特点, 本文采用次灵敏线 330.2 nm 作分析线。结果表明, 测得的吸光度适度, 改善了标准曲线的线性范围。

2.2 燃烧器高度对吸光度的影响

燃烧器高度会使测量的灵敏度发生改变, 选择燃烧器的高度, 就是在寻找原子化的最佳区域。在仪器测定条件下, 其他条件不变时, 只改变燃烧器高度, 对 46.0 mg·L⁻¹ 的钠标准溶液进行吸光度测定, 以确定合适的燃烧器高度, 结果如图 1 所示。由图 1 可知, 燃烧器高度为 6.0 nm 时, 吸光度

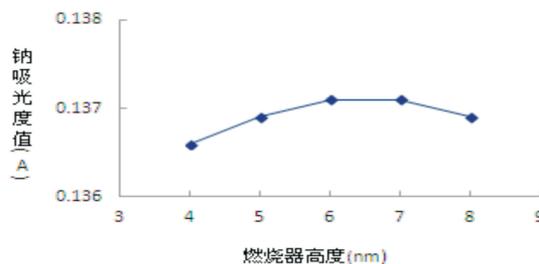


图1 Na 吸光度与燃烧器高度的关系

大且稳定,当燃烧器的高度增加时,吸光度逐渐降低,因此,本实验燃烧器高度确定为 6.0 nm。

2.3 乙炔气体流量对吸光度的影响

火焰的助燃比会使测定的灵敏度发生变化。在仪器测定条件下,其它条件不变时,只改变乙炔气体流量,对 $46.0\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的钠标准溶液进行吸光度测定,以确定合适的乙炔气体流量,结果如图 2 所示。由图 2 可知,乙炔气体流量为 $1\ 500\ \text{mL}/\text{min}$ 时,吸光度高且稳定,乙炔气体流量增大,吸光度会减小,这可能是由于乙炔气体流量增大,乙炔气体燃烧不完全,火焰温度降低,从而使原子化效率

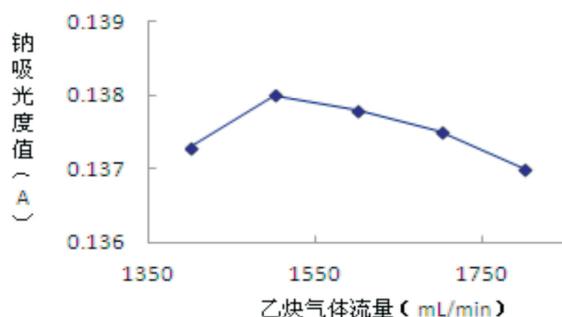


图 2 Na 吸光度与乙炔气体流量的关系

降低。因此,本实验乙炔气体流量确定为 $1\ 500\ \text{mL}/\text{min}$ 。

2.4 反应体系对吸光度的影响

用原子吸收光谱法测定金属元素时,溶液中无机酸的种类和浓度对测定结果影响很大。本实验选用硝酸作为反应体系。在仪器测定条件下,其他条件不变时,只改变硝酸浓度,对 $46.0\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的钠标准溶液进行吸光度测定,以确定合适的硝酸浓度,结果如图 3 所示。由图 3 可知,硝酸溶液浓度为 0.50% (φ) 时,吸光度高且稳定,当硝酸浓度增大时,吸光度降低,且酸浓度增大时,对雾化室有腐蚀作用。因此,本实验选用 0.50% (φ) 的硝酸

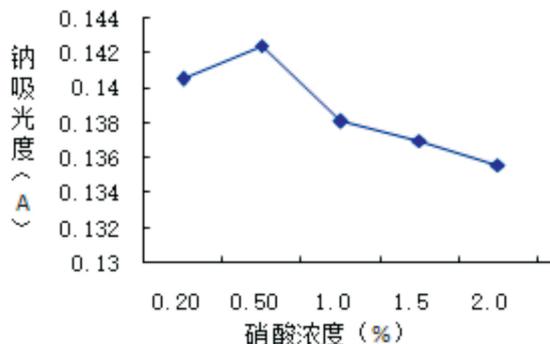


图 3 Na 吸光度与硝酸浓度的关系

溶液作为反应体系。

2.5 消电离剂的选择

钠在高温火焰中容易电离。为了克服这种电离干扰,在溶液中加入大量易电离元素。本实验采用在钠标准溶液及样品中均加入硝酸铯溶液作消电离剂。铯元素在火焰中强烈电离而消耗了能量,抑制了钠基态原子的电离,使自由原子数增加,从而使方法的灵敏度提高,测定结果得到改善。在仪器工作条件下,其它条件不变时,只改变硝酸铯溶液的浓度,对 $46.0\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的钠标准溶液进行吸光度分析,以确定合适的硝酸铯溶液浓度,结果如图 4 所示。由图 4 可知,当硝酸铯溶液浓度为 0.25% (ω) 时,测得的吸光度高且稳定,而硝酸铯浓度增大时,吸光度会降低。这可能是由于消电离剂的过量加入,溶液中盐浓度增大,使原子化效率降低,

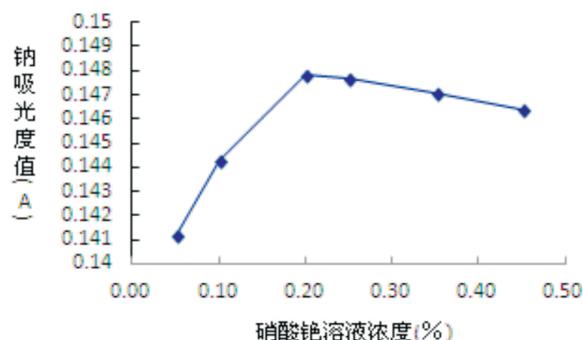


图 4 Na 吸光度与硝酸铯浓度的关系

从而降低了仪器的灵敏度。因此,本实验选用 0.25% (ω) 的硝酸铯溶液作为消电离剂。

2.6 标准曲线

按上述仪器测定条件,对钠标准系列溶液进行吸光度测定,以钠元素的浓度 ($C/\text{mg}/\text{L}$) 对其吸光度 (A) 进行线性回归,所得标准曲线为: $A=0.0039C+0.0013$,相关系数 $r=0.9990$ ($n=6$)。结果显示,钠的浓度在 $0\sim 125.0\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内,其浓度与吸光度线性关系良好。

2.7 检出限与测定下线

按上述实验方法,连续测定 11 份空白溶液的吸光度,按 $\text{MDL} = t(n-1, 0.99) \times S$ 计算方法的检出限。公式中,当连续测定 11 份空白溶液,置信水平为 99% 时, t 值取 2.764; S 为连续测定 11 份空白溶液吸光度的标准偏差。经计算,方法的检出限为 $0.01\ \text{mg}/\text{L}$,达到 GB 11904-1989 标准给出的检出限 ($0.01\ \text{mg}/\text{L}$)。以检出限的 4 倍为测定下

限,则方法的测定下限为 0.04 mg/L。

2.8 精密度和准确度

按上述实验方法,对水环境标准样品(水中无机盐成分分析标准物质(GBW (E) 080112,批号:150116)中的钠,连续进行 6 次测定。计算出平均值、相对标准偏差(RSD)。标样中钠的精密度和准确度测定结果见表 2。由表 2 可知,本法测定钠标准样品,测定值在标准样品推荐值范围之内,相对

表 2 方法的精密度和准确度实验结果

钠标样	标样值/mg.L ⁻¹	本法测定平均值/mg.L ⁻¹	相对标准偏差/%	相对误差/%
GBW (E) 080112	45.9±1.6	45.4	1.82	-1.1

标准偏差为 1.82%(n=6),说明方法的精密度良好。

2.9 水样测定及加标回收率

按上述实验方法,黑河干流上、中、下游 4 个基本断面的水样进行低、中两种浓度的加标回收率试验,每种加标浓度平行测定 6 次,结果见表 3。由表 3 可知,样品加标回收率在 94.2%~103.4%之间,相对标准偏差(RSD)为 2.0%。但为了验证方法的可靠性,实验测定了水环境标准样品[水中无机盐成分分析标准物质 GBW (E) 080112,批号:150116]中的钠,结果见表 3。由表 3 可知,测定值和标准值保持一致。测定结果的相对标准偏差(RSD)及加标回收率均符合实验室国家

表 3 水样中钠的测定结果和加标回收率

样品	标样值/mg.L ⁻¹	本法/mg.L ⁻¹	加标量/mg.L ⁻¹	测得总量/mg.L ⁻¹	回收率/%	相对标准偏差/%	平均 RSD/%
GBW(E)	080112	45.4	25.0	69.0	98.9	1.96	1.90
	45.9 ± 1.6	-	50.0	91.4	96.6	1.83	
断面 1	-	22.4	10.0	31.4	94.2	1.86	
			20.0	41.3	96.8	1.99	
断面 2	-	32.6	20.0	51.0	95.4	2.13	
			40.0	71.2	99.8	1.97	20..
断面 3	-	59.7	30.0	87.7	98.3	2.02	
			60.0	117.1	101.6	1.96	
断面 4	-	64.2	30.0	93.3	103.4	2.04	
			60.0	118.0	96.1	1.99	

计量认证的技术指标,表明本法测定水中的钠,结果准确可靠。

3 结论

本实验建立了空气-乙炔火焰原子吸收光谱法测定水中钠元素含量的方法。实验使用硝酸铯作为消电离剂,以消除在测定过程中钠原子的电离,提高了方法的灵敏度和准确度;选择次灵敏线做分析线,改善了标准曲线的线性范围。在第二次全国水污染普查中,本法已成功运用于甘肃省内地地表水中钠的分析,精密度和准确度均达到了实验室仪器分析精度和质量控制要求,并获得了较为满意的结果。空气-乙炔火焰原子吸收光谱法测定水中钠大大简化了分析程序,消除了测定过程中对样品带来的污染,灵敏度高,重现性好,易

掌握。各种实验结果表明:本法可以适用于地表水中钠的测定。

参考文献

- [1] 叶青,李勤,吕庆,等.食品中钠离子含量检测方法综述[J].食品安全质量检测学报,2016,7(11):4576-4580.
- [2] 冯玉红.现代仪器分析使用教程[M].北京:北京大学出版社,2008.
- [3] 朱明华.仪器分析[M].第二版,北京:高等教育出版社,1992.
- [4] 梁保安,付华峰.悬浮液进样-火焰原子吸收光谱法测定花粉中微量元素[J].理化检验-化学分册,2009,45(1):58-60.
- [5] 王建程.火焰原子吸收光谱法测定煤及煤基活性炭中微量元素[J].理化检验-化学分册,2009,45(1):96-97.
- [6] 耿薇.原子吸收光谱法测定废酸液中铅、锌、钙、钠、钾的含量[J].应用化工,2010,39(1):136-138.
- [7] 王海红,林艳.火焰原子吸收光谱法测定复方铁锌口服液中铁、锌的含量[J].医药导报,2009,28(7):938-939.