

$$u_{(A_i)} = S_{(A_i)} = S_{(A)} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\bar{C}^2}{\sum(C_i - \bar{C})^2}}$$

式中: $n=5 \times 3=15$

A_i - i 浓度的测量值

\hat{A}_i - i 浓度校准曲线拟合值

C_i - 标准系列中 i 浓度值($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

\bar{C} - 标准系列中各浓度平均值($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

表 1 SO_2 校准曲线测量情况 (单位: $\times 10^{-9} \text{mol}/\text{mol}$)

标准值	测量值			\hat{A}_i
0	0.1	0.1	0.2	-0.1
32.1	33.4	33.0	32.8	32.5
129	130.9	130.1	130.5	131.6
161	163.5	163.2	162.5	164.3
322	328.6	327.8	328.0	328.6

线性最小二乘法拟合结果 $A_i=0.98C_i-0.1$, 曲线相关系数 $r=0.9999$, $S_{(A)} = 0.80(\times 10^{-9} \text{mol}/\text{mol})$, $C_0=100(\times 10^{-9} \text{mol}/\text{mol})$ 。

$$u_{C(B)} = \frac{S_A}{B \cdot C_0} \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{1}{n} + \frac{(C_0 - \bar{C})^2}{\sum(C_i - \bar{C})^2}} \times 100\%$$

$$= \frac{0.80}{0.98 \times 100} \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{1}{15} + \frac{(100-161)^2}{43560.21}} \times 100\% = 0.66\%$$

3.3 合成相对标准不确定度

$$u_{C(C_0)} = \sqrt{u_{C(\text{标气})}^2 + u_{C(B)}^2} = 1.8\%$$

3.4 扩展相对不确定度

由合成标准不确定度乘包含因子 $K(K=2)$ 而得。

$$U_{CC_0} = K \times u_{CC_0} = 2 \times u_{CC_0} (\%)$$

3.5 气体质量浓度 C_0 的测定结果的完整表述

$$C_0 = [C_0 \pm U_{CC_0}] (\times 10^{-9} \text{mol}/\text{mol}) = 100 \pm 4 (\times 10^{-9} \text{mol}/\text{mol})$$

4 结果分析

用差分光谱法监测空气中 SO_2 等的浓度, 其不确定度来源由两大部分组成, 即来自于标准气体的不确定度和标准曲线的不确定度。根据上述计算来自于标准气体的不确定度有三个分量, 在这三个分量中标准池及光程不确定度分量分别为 0.09% 和 0.19%, 可以忽略不计, 即该不确定度分量主要来源于二级标准气体的标准不确定度。

当校准曲线的相关系数 $r > 0.9999$ 时, 来自于校准曲线的相对标准不确定度分量为 0.65%, 其对测量不确定度的贡献很小, 仅占 5%。二级标准气体的标准不确定度占测量不确定度的 95%, 可见降低标准气体的误差是提高测量不确定度的最有效办法。

离子色谱法与火焰原子吸收法测定钾、钠、钙、镁离子标准样品的实验比对

袁挺侠 朱健

(西安市环境监测站 西安 710054)

E-mail: y_tingxia@yahoo.com.cn

摘要 国家环境标准样品在实验室质量控制与质量保证方面起着关键性的作用, 但同时在新方法分析的验证方面也起着重要的步骤。主要是利用火焰原子吸收法与离子色谱法, 对钾、钠、钙、镁离子的混合标样分析做了一个比对, 认为用离子色谱法同样可以准确分析钾、钠、钙、镁离子。

关键词 标准样品; 原子吸收; 离子色谱

中图分类号 0657.7+5

Contrast of Ion Chromatography with Atomic Absorption Spectrometry for standard Sample Solution

Yuan Tingxia, Zhu Jian

(Xi'an Environmental Monitoring Station, Xi'an 710054, China)

Abstract National environmental standard sample is important in laboratory quality control and quality assurance, and the same important as checking new analytical method. The essay is mainly about analytical method contrast of ion chromatography with atomic absorption spectrometry for potassium, sodium, calcium, magnesium ion in mixing standard solution. It concludes that by ion chromatography we can accurately analyse potassium, sodium, calcium, magnesium ion too.

Key words Standard sample; atomic absorption spectrometry; ion chromatography

收稿日期: 2005-04-07

作者简介: 袁挺侠(1971-), 工程师, 从事环境监测和分析工作。

现代科学仪器 2005 2

67

1 引言

长期以来,大多数实验室在分析钾、钠、钙、镁离子时一直用GB13580.12-92、13580.13-92火焰原子吸收法,随着离子色谱仪器的普及,我们发现在分析 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 时,用离子色谱法比用火焰原子吸收法更快速、方便。为了进一步验证我们的发现,证实离子色谱分析 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的准确性,我们利用国家环境标准样品(K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 混合标样)进行分析比对。

2 实验部分

2.1 主要仪器

离子色谱:DX-120型(美国Dionex公司);原子吸收:AA-680型(日本岛津)。

2.2 主要试剂

20M/L 甲烷磺酸;10mg/ml 硝酸铯;10% 硝酸镧;蒸馏水电导率小于 $1.2 \mu\text{s}/\text{cm}$ 。

2.3 实验条件

2.3.1 原子吸收法

K 空心阴极灯灯电流 5mA,狭缝 0.5nm,波长 766.5nm;Na 空心阴极灯灯电流 6mA,狭缝 0.5nm,波长 589nm;Ca 空心阴极灯灯电流 6mA,狭缝 0.5nm,波长 422.7nm;Mg 空心阴极灯灯电流 4mA,狭缝 0.5nm,波长 285.2nm。

2.3.2 离子色谱法

分离柱和保护柱 CS12A 美国 Dionex;抑制器 CSRS-ULTRA4-mm;淋洗液 20mmol/L 甲烷磺酸;淋洗液流速 1.0ml/min;定量管 50 μL 。

3 结果分析

3.1 标准曲线的制作

3.1.1 原子吸收法

分别吸取 K^+ 、 Na^+ 1mg/ml 的标准溶液 5.0ml 到 200ml 容量瓶中,其浓度均为 25 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的标准使用液,再用 10ml 刻度移液管分别吸取 0.5ml、1.0ml、2.0ml、4.0ml、6.0ml、8.0ml、10.0ml 的标准使用液到 100ml 容量瓶中,用蒸馏水稀释到刻度后,分别加 5.0ml 10mg/ml 的硝酸铯溶液;用 1mg/ml Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的标准溶液按 K^+ 、 Na^+ 标准曲线稀释方法配制,定容到 100ml 容量瓶中,分别加 2.0ml 10% 硝酸镧溶液,其标准曲线各点浓度分别为 0.125mg/l、0.25mg/l、0.50mg/l、1.00mg/l、1.50mg/l、2.50mg/l。

3.1.2 离子色谱法

分别吸取 5.0ml 的 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 1mg/ml 的标准溶液到 200ml 容量瓶中,得混合标准使用液。分别吸取 0.5ml、1.0ml、2.0ml、4.0ml、6.0ml、8.0ml、10.0ml 的标准使用液到 100ml 容量瓶中,定容即可。

表 1 标准曲线

离子名称	原子吸收法		离子色谱法	
K^+	$y=-1.9 \times 10^{-3}+0.22x$	$r=0.9998$	$y=-3.51 \times 10^{-3}+0.004x$	$r=0.9998$
Na^+	$y=2.96 \times 10^{-3}+0.173x$	$r=0.9998$	$y=-8.03 \times 10^{-2}+0.003x$	$r=0.9993$
Ca^{2+}	$y=1.26 \times 10^{-3}+0.073x$	$r=0.9995$	$y=-9.81 \times 10^{-2}+0.002x$	$r=0.9999$
Mg^{2+}	$y=4.19 \times 10^{-3}+1.19x$	$r=0.9997$	$y=-1.82 \times 10^{-2}+0.002x$	$r=0.9999$

3.2 国家环境标准样品的测定

准确吸取 10.0ml 安瓿瓶中溶液到 250ml 容量瓶中。

3.2.1 原子吸收法

测 K^+ 、 Na^+ 时,准确吸取 10.0ml 的样品到 10.0ml 的比色管中,加入 0.5ml 10mg/ml 的 $CsNO_3$; 测 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 时,准确吸取 10.0ml 的样品到 10.0ml 的比色管中,加入 0.2ml 10% $La(NO_3)_3$,再上机分析。分别经过 20 个样品的分析,结果为 K^+ 平均值为 1.205mg/l,标准偏差 $S=0.009$; Na^+ 平均值为 0.510mg/l,标准偏差 $S=0.014$; Ca^{2+} 平均值 1.002mg/l,标准偏差 $S=0.010$; Mg^{2+} 平均值 0.201mg/l,标准偏差 $S=0.012$ 。

3.2.2 离子色谱法

待基线稳定后,用 50 μL 定量管取一定量的混合标样注射,分别经过 25 个样品分析,其结果 K^+ 平均值 1.211mg/l,标准偏差 $S=0.011$; Na^+ 平均值 0.517mg/l,标准偏差 $S=0.016$; Ca^{2+} 平均值 0.998mg/l,标准偏差 $S=0.009$; Mg^{2+} 平均值 0.200mg/l,标准偏差 $S=0.010$ 。

用火焰原子吸收法与离子色谱法对国家环境样品的分析得知,用离子色谱法测定 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的标准曲线及样品分析是合格的。用火焰原子吸收法测 K^+ 、 Na^+ 时需一条标准曲线,测 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 时还要测一条标准曲线,另外还要加入 $CsNO_3$ 、 $La(NO_3)_3$,每次测定一种离子都要换灯预热,而离子色谱可一次同时得出 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 及其它阳离子(如 NH_4^+ 、 Li^+ 等)的浓度,既省时,又方便,又不需要加入任何试剂。

4 结论

本次实验主要是用不同方法对国家环境标准样品的分析试验,从而确认离子色谱法可准确测定 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子。

参考文献

- [1] 国家环境保护局. 空气和废气监测分析方法,北京:中国环境科学出版社,1990,315-324