

不同仪器测钾性能及优缺点比较研究*

王 敬 王火焰[†] 周健民 陈小琴 杜昌文

(土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008)

摘 要 钾的测定涉及多种仪器,不同仪器测钾原理、仪器性能和优缺点也各不相同。本研究对电感耦合等离子光谱仪(ICP)、原子吸收分光光度计(AAS)、普通火焰光度计(FP M410型)和带锂内标的火焰光度计(FP HG-5型)等几种常用仪器测钾的检测限、线性范围、稳定性以及抗干扰能力等方面进行了比较。结果表明,ICP、AAS、FP(M410)和FP(HG-5)测钾检测限分别为0.16、0.002、0.005和0.007 mg L⁻¹,线性范围的上限则分别为1 000、3、100和60 mg L⁻¹。四种仪器抗酸干扰能力大小顺序为FP(HG-5) > ICP > FP(M410) > AAS,抗盐干扰的能力大小为FP(HG-5) > FP(M410) > ICP > AAS,且因盐离子种类和浓度而异。综合比较后可知,ICP适合于在测定多种其他元素的同时测定较高含量的钾,而不适合于测较低含量的钾,单独测钾成本较高;AAS适合于测较低含量的钾,线性范围窄,加铍和高钾溶液的稀释使其效率下降,而且仪器成本也较高;FP(M410)易操作,运营成本低,但易受干扰且稳定性较差;带锂内标的FP(HG-5)检测限低,稳定性好,线性范围适中且抗酸盐干扰能力强,是精确测钾的首选仪器。

关键词 钾;火焰光度计;等离子光谱仪;原子吸收分光光度计

中图分类号 S153

文献标识码 A

钾是地球化学和生命过程中涉及的重要元素之一,也是矿业、石油化工、农业和医疗等多种行业的常规测试指标。钾素测量已由早期的化学测定法(如四苯硼钠重量法、冠醚测定法等)发展到现今多种仪器的快速测定^[1-6]。目前除一些医疗单位偶尔采用基于离子选择电极的电解质分析仪测钾外^[7-8],其他多数行业主要采用原子吸收分光光度计(AAS)和火焰光度计(FP)来进行钾的测定^[9-15]。而最近几年,随着电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)在我国逐渐普及,采用这一仪器测钾的报道也越来越多^[16-23]。采用何种仪器测钾既主要依赖于仪器的可用性、仪器的运行成本,也与不同仪器的测钾性能有关。不同仪器测钾性能涉及检出限、稳定性、线性范围、抗干扰能力和测定效率等多个指标^[24-25]。已有文献均有AAS、FP或ICP测钾检出限低、稳定性好、精密度高以及测量效果好方面的报道^[26-28],但这些研究大多是对单一仪器性能的评价,鲜有对不同仪器同时进行比较的研究。由于这四种仪器的制造原理和发光机制不同,其测钾性能会存在一些差异。本文对这四种仪器的测钾

性能进行了一系列的比较,以期对不同目的钾素测定的仪器选择提供依据。

1 材料与方法

1.1 供试仪器

电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)采用美国热电公司生产的Iris-Advantage型号仪器。选用常用的ICP测定条件进行钾的测定,采用766.5 nm钾谱线,仪器功率为1 150 W,蠕动泵速100 r min⁻¹,雾化器压力为30 PSI,采用垂直观测方式,曝光积分时间为10 s。

原子吸收分光光度计(AAS)采用美国瓦里安公司生产的AA-220型号仪器。使用钾阴极灯,测定谱线为766.5 nm钾灵敏谱线,空气流量为13.5 L min⁻¹,C₂H₂流量为2 L min⁻¹。

火焰光度计选用两种,一种是由英国Sherwood公司生产的410型工业用火焰光度计(FP(M410)),该仪器与国产6410等火焰光度计的工作原理相同。但该仪器设有4个不同量程的档位可调,而且其数显的有效数字位数可达4位。该仪器

* 农业部行业专项(201203013)、国家自然科学基金项目(40971176)和国际植物营养研究所中国项目(Nanjing-12)资助

[†] 通讯作者, E-mail: hywang@issas.ac.cn

作者简介:王 敬(1988—),女,硕士研究生,主要研究方向为土壤钾素肥力评价。E-mail: wangj@issas.ac.cn

收稿日期:2012-03-08;收到修改稿日期:2012-04-22

的稳定性与抗干扰能力等方面与国内多种型号的火焰光度计类似。仪器工作条件设置如下:空气流量 6 L min^{-1} , 煤气流量为 0.4 L min^{-1} , 空气压力为 12 PSI, 燃气压力为 0.05 MPa。另一种火焰光度计为北京检测仪器有限公司生产的带锂内标的 HG-5 型火焰光度计 (FP (HG-5)), 该仪器测定时, 所有待测液中必须准确添加浓度为 3 mmol L^{-1} 的 LiCl。仪器假设所有待测液中锂的信号值不变, 如有改变, 即对钾的测定结果作出相应的修正。仪器工作条件如下: 空气流量为 6 L min^{-1} , 煤气流量为 0.4 L min^{-1} , 空气压力为 0.08 MPa, 燃气压力为 0.05 MPa。

1.2 分析测试

1.2.1 仪器检出限 对未加钾的空白溶液 (电阻率为 $17.90 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ 的去离子水, AAS 加 SrCl_2 , FP (HG-5) 加 LiCl) 进行 10 次重复测定。根据国际纯粹应用化学联合会 (IUPAC) 定义的如下公式计算出检出限:

$$D.L = K'S_b/K$$

式中, $D.L$ 为检出限; K' 为根据一定置信水平确定的系数 ($K' = 3$); S_b 为空白溶液多次测定结果的标准偏差 (一般实验次数至少 10 次); K 为该方法的灵敏度, 通过选取三个低浓度钾标液 (最低浓度是检出限的 2 倍 ~ 10 倍), 依其浓度与测得的信号值做成标准曲线, 计算曲线的斜率即为灵敏度^[29]。

1.2.2 仪器线性范围 为测定不同仪器测钾的线性范围, 根据不同仪器的测钾量程, 设置由低到高的不同钾标准溶液系列, ICP 设 0、1.0、5.0、10.0、50.0、100、200、500、800、1 000、1 500、2 000、2 500、5 000、10 000、20 000 mg L^{-1} ; AAS 设 0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.5、2.0、3.0、4.0、5.0、10.0 mg L^{-1} ; FP (M410) 设 0、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、15.0、20.0、50.0、100、500、1 000、1 500、2 000、2 500、5 000、10 000、20 000 mg L^{-1} ; FP (HG-5) 设 0、1.0、5.0、10.0、20.0、30.0、40.0、50.0、60.0、70.0 mg L^{-1} 。根据标液钾浓度与测定的信号值绘制标准曲线, 计算线性回归方程的决定系数 R^2 。随钾浓度由低到高的范围增加, 线性方程的 R^2 会下降, 本研究取线性方程 $R^2 > 0.999 0$ 的区段为该方法的线性范围。

1.2.3 仪器稳定性 为比较不同仪器的稳定性, 所有仪器开机后均预热 30 min, 使仪器进入相对稳定的状态。而后测定与各种仪器相匹配的标准曲线, 再测定与仪器相适宜的某一浓度钾标准溶液, 在其他参数均不改变的条件下, 每 30 min 测量同样

的溶液一次, 记录测量结果, 连续监测 3 h。

1.2.4 抗干扰能力 仪器测钾过程中的干扰可能来自电压、气压、吸样速率等方面波动产生的物理干扰, 也可能是多种待测液之间, 或者待测液与标准溶液之间成份差异带来的基体干扰。基体干扰一般可采用标准溶液与待测液基体匹配的方法来解决或优化。但实际操作过程中, 标液与样本的基体不可能达到完全匹配, 因而比较和考察仪器抗不同浓度酸、盐干扰的能力仍然非常重要。

为比较不同种类无机酸对不同仪器测钾结果的影响程度, 各仪器均采用含钾的水溶液制作标准曲线, 测定分别添加了 0.5%、1%、2%、3%、5% 或 10% 的 H_2SO_4 、 HCl 或 HNO_3 的钾溶液。溶液钾浓度均为各仪器适合的浓度, ICP、AAS、FP (M410) 和 FP (HG-5) 测定不同酸溶液中钾的浓度分别为 50、2、50 和 20 mg L^{-1} 。

为比较不同仪器测钾受其他阳离子的干扰程度, 各仪器均采用含钾的水溶液制作标准曲线, 测定分别添加了 0.005、0.01、0.05、0.1 或 0.5 mol L^{-1} 的 NaCl 、 CaCl_2 或 MgCl_2 的钾溶液。各仪器测定的盐溶液中钾浓度与上述酸溶液中钾浓度相同。本研究中钾的标准溶液采用优级纯的 KCl 配制, 其他试剂均为分析纯。

1.3 数据分析与统计

有关数据分析与统计采用 EXCEL、SPSS17.0 进行。

2 结果与讨论

2.1 四种仪器测钾的检出限比较

检出限是评价仪器性能好坏的重要指标之一, 能综合反映仪器的灵敏度和稳定性^[29]。仪器的动态稳定性好, 灵敏度高, 则检出限低。本文条件下, 不同仪器测钾检出限大小顺序为 $\text{ICP} > \text{FP (HG-5)} > \text{FP (M410)} > \text{AAS}$ (表 1)。这主要是由于 ICP 测量过程中空白标准偏差大, 仪器稳定性差, 灵敏度低, 进而检出限最高。而 AAS 对空白测量 10 次产生的标准偏差最小, 仪器动态稳定性好, 检出限最低, 是 ICP 检出限的八十分之一。FP (M410) 虽然测定过程中的稳定性较差, 但各个档位的灵敏度不同, 将灵敏度调至最佳档位 (四档), 得检出限为 0.005 mg L^{-1} , 检出限低于 ICP。FP (HG-5) 仪器稳定性好, 且灵敏度高, 检出限较低。

表 1 不同仪器测钾的检出限

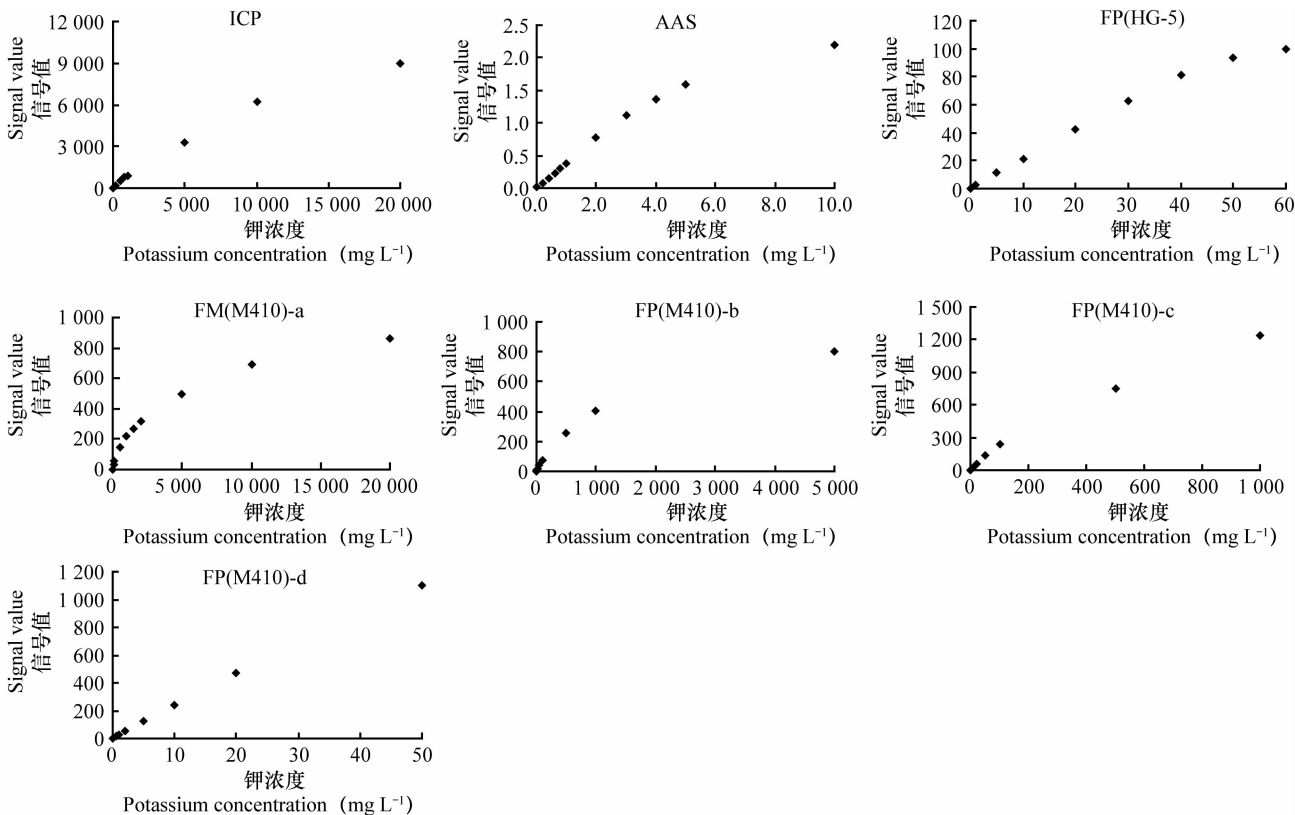
Table 1 Detection limits of the K measuring instruments for comparison (mg L^{-1})

空白测量次数 of measurement Frequency	ICP ¹⁾	AAS ²⁾	FP(M410) ³⁾	FP(HG-5) ⁴⁾
1	0.1505	0.0096	0.0521	0.0144
2	0.0154	0.0094	0.0218	0.0363
3	0.0217	0.0093	0.0370	0.0144
4	0.0839	0.0096	0.0218	0.0363
5	0.0091	0.0093	0.0370	0.0363
6	-0.0147	0.0091	0.0218	0.0363
7	0.0713	0.0092	0.0218	0.0144
8	0.0566	0.0098	0.0370	0.0363
9	0.1125	0.0095	0.0370	0.0363
10	0.0405	0.0096	0.0218	0.0363
S_b ⁵⁾	0.0510	0.0002	0.0106	0.0106
K ⁶⁾	0.977	0.374	6.605	4.631
D, L ⁷⁾	0.157	0.002	0.005	0.007

注: 1) ICP: 电感等离子发射光谱仪 Inductively Coupled Plasma Spectrometry; 2) AAS: 原子吸收分光光度计 Atomic Absorption Spectrophotometer; 3) FP(M410): 410 型工业用火焰光度计(四档) M410 Flame Photometer (Fourth gear); 4) FP(HG-5): HG-5 型火焰光度计 HG-5 Flame Photometer; 5) S_b : 空白溶液标准偏差 Standard deviation; 6) K : 仪器灵敏度 Sensitivity; 7) D, L : 仪器检出限 Limit of detection

2.2 四种仪器测钾的线性范围比较

不同仪器工作曲线的线性范围不仅与仪器的工作原理和灵敏度有关,也直接影响到仪器的适用范围和测定效率。知悉仪器标准曲线的线性范围,可以预知样品是否需要稀释。较宽的线性范围可以减少多次稀释带来的误差及反复稀释所浪费的时间。本文条件下,不同仪器测钾信号值与对应的钾溶液浓度值的关系如图 1 所示。在一定浓度范围内,各种仪器测钾信号值与溶液钾浓度有很好的直线关系,但随着浓度进一步增加,信号值不能随钾浓度等比例地上升,出现信号值偏低,曲线向下偏移的现象(图 1)。其原因对于 ICP 和 FP 因其是发射光谱,可能与钾浓度过高特征谱线的自吸收增加,或光强度过高检测器检测能力部分饱和有关^[32]。AAS 测定的是吸收光谱,可能是由于离子间相互作用的程度与浓度有关,随着浓度的增大,吸光度与浓度间的关系将会偏离线性关系,或在给定的仪器条件下,当被测试的样品浓度高达一定值时,因高吸收而受到仪器单色器杂散光的影响,



注: 1ICP: 电感等离子发射光谱仪 Inductively Coupled Plasma Spectrometry; 2AAS: 原子吸收分光光度计 Atomic Absorption Spectrophotometer; 3FP(M410): 410型工业用火焰光度计 M410 Flame Photometer (a: 一档 First gear; b: 二档 Second gear; c: 三档 Third gear; d: 四档 Fourth gear); 4FP(HG-5): HG-5型火焰光度计 HG-5 Flame

图 1 不同仪器测钾信号值与溶液钾浓度之间的关系

Fig. 1 Signal values of the instruments as affected by solution K concentrations

直线也会明显地向下弯曲^[33]。

图 1 结果表明,不同仪器测钾的适宜浓度范围相差很大,ICP 和 FP(M410)可以测量浓度为 20 000 mg L⁻¹ 以上的钾溶液,FP(HG-5)能测定几十个 mg L⁻¹ 的钾溶液,而 AAS 只能测定几个 mg L⁻¹ 的钾溶液。根据钾浓度与测定的信号值绘制直线回归方程,以得到方程的决定系数 $R^2 > 0.999 0$ 的浓度区段为该仪器的线性范围,获得不同仪器测钾的线性范围列于表 2。ICP 和 FP(M410)线性范围的上限分别达到了 1 000 mg L⁻¹、100 mg L⁻¹,这对于

测量大批量且需要快速检测的样品,如采矿业、石油化工业等,可直接上机测量,这样可避免稀释误差,减少操作时间和提高测量数据的真实性,尤其是 410 型工业用火焰光度计分为 4 个档位(表 2),不同档位的量程与线性范围不同,可以根据测量需要选择不同档位进行测量。FP(HG-5)测钾的线性范围为 0~60 mg L⁻¹,可满足多数溶液钾的测定。而 AAS 测钾的线性范围仅为 0~3.0 mg L⁻¹,测定时需要进行适当甚至多次稀释才能上机测定,因而 AAS 比较适宜于低浓度钾的测量,而不太适合大量工业化的测量。

表 2 不同仪器测定溶液钾的线性范围

Table 2 Linear ranges for the K measuring instruments tested (mg L⁻¹)

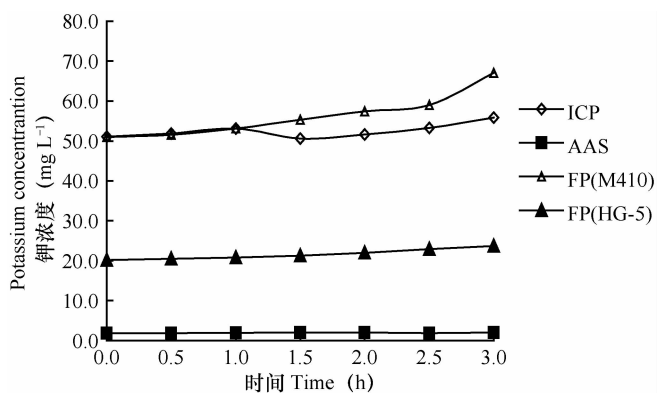
	ICP ¹⁾	AAS ²⁾	FP(M410) ³⁾				FP(HG-5) ⁴⁾
			一档 Firstgear	二档 Secondgear	三档 Thirdgear	四档 Fourth gear	
线性范围 Linearrange (mg L ⁻¹)	0~1 000	0~3.0	—	0~100	0~50	0~50	0~60

注:1)ICP:电感等离子发射光谱仪 Inductively Coupled Plasma Spectrometry;2)AAS:原子吸收分光光度计 Atomic Absorption Spectrophotometer;3)FP(M410):410型工业用火焰光度计 M410 Flame Photometer;4)FP(HG-5):HG-5型火焰光度计 HG-5 Flame Photometer

2.3 四种仪器测钾的稳定性比较

仪器的稳定性主要受仪器种类、工作环境、电气路部分稳定性、燃料纯度与流量等多方面因素的影响^[30-31],评价其好坏的主要依据是一定时间内测量值的相对标准偏差大小(RSD%)。RSD值小,表明该时间段内测量值间的精密度高,相对误差小,仪器的稳定性能好。如图 2 所示,在不同仪器测量条件下,钾的测量值均有随时间的延长而逐渐增大的趋势,但其增加幅度呈现一定的差异。不同仪器 3 h 内 7 次间断测定结果的 RSD 值表现为 ICP < AAS < FP(HG-5) < FP(M410)。ICP 与 AAS 的 RSD 值较小(最大为 3.12%~3.41%),表明这两种仪器在长时间测量过程中受各种因素波动的影响较小,这与仪器测量过程中可保持恒定的环境条件、燃料纯度和流量等因素有关。FP(M410)测钾时,2 h 内测量值的 RSD 就达到了 4.99%,3 h 时为 9.89%,为四种仪器中的最高值,说明 FP(M410)最易受到环境及电气路等条件的影响,测量值漂移量大,仪器稳定性最差。FP(HG-5)前 2 h 内的 RSD 值为 3.38%,与 ICP(1.83%)和 AAS(3.25%)相似,之后 RSD 值显著增大,3 h 时达到了 6.01%。实际应用中,由于各种仪器在测定一定数目的样品后均需要进行曲线校正,因而短时的稳定性对仪器结果的影响才是最重要的。在短时间内(1 h),ICP、AAS、FP

(M410)、FP(HG-5)测钾的 RSD 值分别为 1.98%、2.19%、2.15%、1.46%,不同仪器的稳定性之间没有显著差异。尤其 FP(HG-5)因有恒定浓度的 Li 进行动态校正,其稳定性甚至可以超过 ICP 与 AAS。



注:1ICP:电感等离子发射光谱仪 Inductively Coupled Plasma Spectrometry;2AAS:原子吸收分光光度计 Atomic Absorption Spectrophotometer;3FP(M410):410型工业用火焰光度计 M410 Flame Photometer;4FP(HG-5):HG-5型火焰光度计 HG-5 Flame Photometer

图 2 不同仪器测钾的稳定性比较

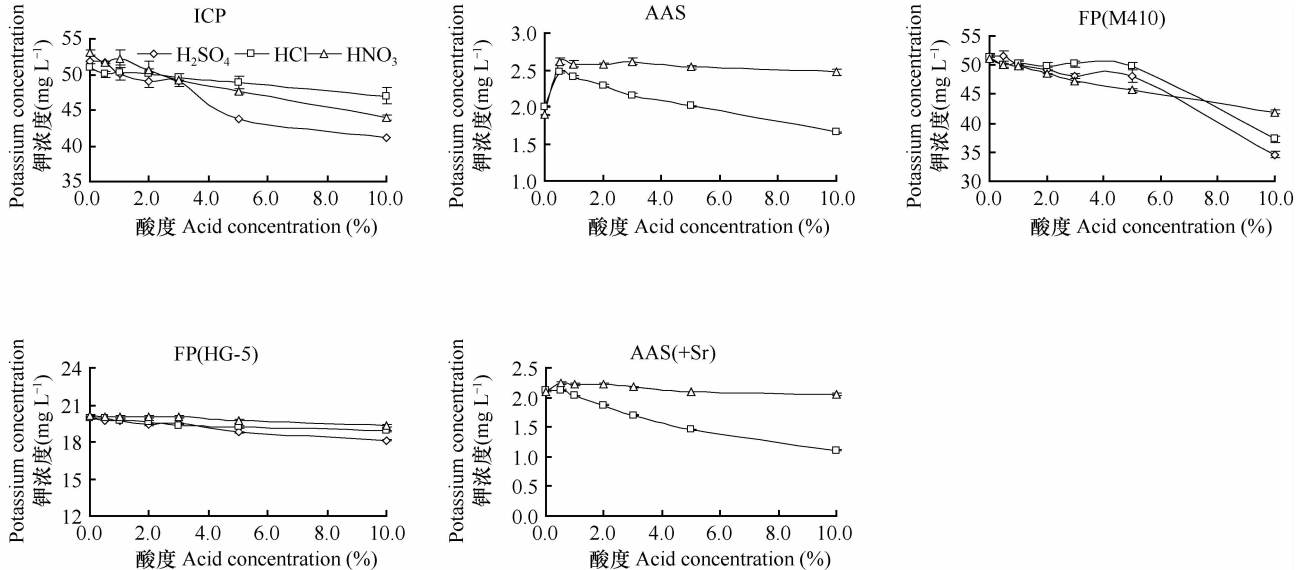
Fig. 2 Stability of the K measuring instruments tested for 3 h

2.4 四种仪器测钾的抗干扰能力比较

溶液酸度是影响各种仪器测钾结果准确度的一个重要因素。不同种类和浓度的酸对四种仪器测钾的影响如图 3 所示。ICP 测钾时,溶液中添

加 H_2SO_4 、 HNO_3 或 HCl 均使钾的测量值随酸度增加而降低, 测量值的降低幅度与酸度的递增之间存在极显著的直线负相关(相关系数 > 0.85)。不同酸对 ICP 测钾的影响程度表现为 $H_2SO_4 > HNO_3 > HCl$ 。 H_2SO_4 浓度为 2% 时钾的测量值显著下降 5%, 为 5% 时降幅达 15%。 HCl 与 HNO_3 浓度变化对 ICP 测钾的影响相对较小, 溶液中 HCl 和 HNO_3

浓度分别小于 2% 和 5% 时对钾测定不产生显著影响。不同种类酸对 ICP 测钾影响的差异可能是由于各种酸溶液黏度、表面张力及密度等物理性质不同, 导致雾化器雾化效率差异而致^[34]。 H_2SO_4 密度大, 黏度高, 进样阻力大且雾化效率低, 钾信号值受酸度影响最大, 因而 ICP 测样时应避免含 H_2SO_4 的样品, 而以含 HNO_3 或 HCl 的样品较为适宜。



注: IICP: 电感等离子发射光谱仪 Inductively Coupled Plasma Spectrometry; 2AAS: 原子吸收分光光度计 Atomic Absorption Spectrophotometer; 3FP(M410): 410型工业用火焰光度计 M410 Flame Photometer; 4FP(HG-5): HG-5型火焰光度计 HG-5 Flame Photometer

图3 无机酸对不同仪器测钾的影响

Fig. 3 Effect of inorganic acids on K determination with the instruments

AAS 测钾时受酸度的影响非常显著(图3), 三种酸浓度为 0.5% 时, 均对钾素测量产生了约 24% ~ 38% 的正干扰, 而随酸度进一步增加, 钾测量值又呈不同幅度的线性下降趋势(图3), 其中以盐酸下降幅度最大, 硝酸下降幅度最小。一些研究表明, AAS 测样过程中加入锶可以有效消除钾素电离产生的影响, 增加 AAS 测钾的稳定性^[35-36]。图3结果表明, 加锶可以显著地减弱无锶时低酸度变化对测钾产生的显著正干扰, 但仍不能完全消除低酸度时硝酸产生的正干扰。由于 H_2SO_4 易于锶结合产生沉淀, 无法通过加锶的方法来进行优化。以上结果表明, AAS 测钾受酸度的影响较大, 尤其是低酸度时加酸和不加酸时的差异极大。因而 AAS 测定钾时, 一定要保证标准溶液和样品中的酸度较为一致, 尽量不要使用纯水配制的标准曲线, 而最好是在标准曲线和待测液中均加入低浓度(如 1%) 的酸, 酸的种类以 HNO_3 为佳, H_2SO_4 其次(不加锶), 而 HCl 应尽量避免。加入低浓度的酸后, AAS 测钾不需要加

锶, 即可获得较为理想的结果。

不同酸对 FP(M410) 测钾的影响总体上表现为 $H_2SO_4 > HNO_3 > HCl$ 。在酸度 $< 1%$ 时, 三种酸对钾测定结果的影响均不大; 当酸度增加至 2% 时, H_2SO_4 、 HNO_3 使得测量值降低约 5%。 HCl 酸浓度 $< 5%$ 时对钾测定无显著影响。 HCl 和 H_2SO_4 浓度 $> 5%$ 时钾测量值随酸度增加而迅速下降; 酸度为 10% 时, 降幅达 30% 左右。钾测量值随 HNO_3 浓度的增加呈缓慢的直线下降趋势(图3)。

FP(HG-5) 型火焰光度计抗酸干扰的能力较 FP(M410) 要强。三种酸浓度 $< 3%$ 时, 测钾的结果基本无影响(图3)。当酸度进一步增加, 三种酸使钾测定值缓慢下降, 表现为 $H_2SO_4 > HCl > HNO_3$, 酸度增加至 10% 时, 钾测定值分别下降了 9%、5% 和 4%。由此可见加入锂内标, 可以较好地消除酸度差异对钾测定结果的干扰作用。

待测液中存在的其他离子也可能干扰各种仪器对钾的测定。ICP 测钾时, 共存离子浓度较低

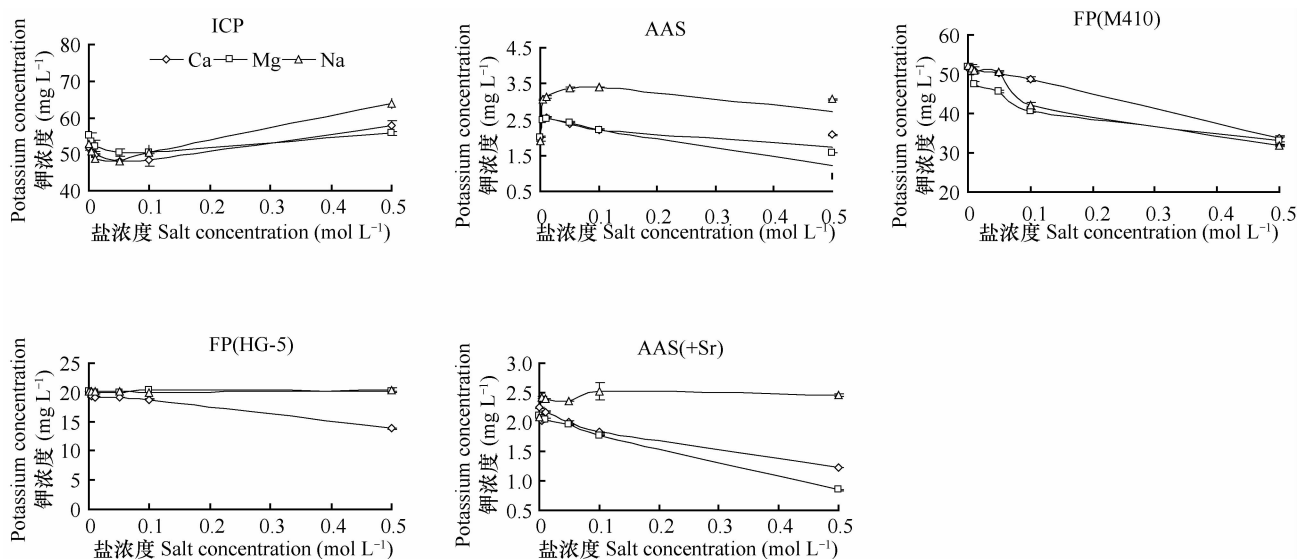
($< 0.05 \text{ mol L}^{-1}$)时,测量值随浓度增加而逐渐降低,且测量误差较大。离子浓度 $> 0.05 \text{ mol L}^{-1}$ 时,测量值随浓度增加而逐渐升高(图4)。不同离子的干扰作用大小表现为 $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ 。例如,在较低浓度(0.005 mol L^{-1})时, Na^+ 使钾测量值偏离4%,而 Ca^{2+} 在 0.05 mol L^{-1} 时测量值仅偏离7%。不同离子干扰ICP对钾测定的机制与影响钾的电离度有关,易电离元素进入ICP等离子体后,电子密度就会增加,使得钾的电离平衡向中性原子移动,导致离子浓度降低,而原子浓度升高,从而产生电离干扰。此外,共存离子的种类和浓度不同也会使得待测液的黏度、密度等物理性质发生变化,或者也可能影响溶液的进样量、雾化效率并最终影响谱线强度而产生盐效应^[34]。

待测液中共存离子对AAS测钾的影响非常显著(图4),三种盐浓度为 0.005 mol L^{-1} 时,均对钾素测量产生了约25%~60%的正干扰,而随盐浓度的增加,不同离子对钾测定的影响趋势不同。随 Na^+ 浓度的增加,钾测定值先升高后降低,但均高于对照值,这可能是由于 Na^+ 与 K^+ 电离特征相似,增加了气相中自由电子密度,有利于促进钾原子化倾向,增强钾的吸收谱线,导致测量值偏高^[37]; Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度增加使钾测量值呈不同幅度的线性下降趋势(图4),且影响程度为 $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$,其可能的

原因是 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 在火焰中易形成包裹钾的化合物,空气-乙炔火焰达不到其熔点温度,影响了这些化合物的解离和基态原子的形成,降低了原子的吸收信号导致钾测定值偏低,其中 Ca^{2+} 较 Mg^{2+} 更易形成难解离化合物^[38-39]。图4结果表明,加铯可以消除低浓度 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对钾测定的显著正干扰,弱化高浓度 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的干扰,但不能完全消除 Na^+ 产生的正干扰。以上结果表明,AAS测钾受共存离子的影响较大,尤其是 Na^+ 在加铯和不加铯时对钾测定值的影响无显著差异,因而应尽量避免测定含 Na^+ 的钾溶液,否则要保证标准溶液与样品中的离子浓度一致。

三种离子对FP(M410)测钾的干扰作用大小顺序为 $\text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+}$ (图4)。 Mg^{2+} 浓度为 0.01 mol L^{-1} 时,即对钾测定产生显著干扰,使测定值降低约9%。 Na^+ 和 Ca^{2+} 在低浓度($< 0.05 \text{ mol L}^{-1}$)时对FP(M410)测钾无显著影响;当离子浓度 $> 0.1 \text{ mol L}^{-1}$,钾测量值随 Na^+ 和 Ca^{2+} 浓度的增加而迅速下降,降幅分别约为19%和5%。

FP(HG-5)型火焰光度计测钾时抗离子干扰能力最强。当离子浓度 $< 0.5 \text{ mol L}^{-1}$ 时, Mg^{2+} 、 Na^+ 对钾的测定基本无影响。 Ca^{2+} 浓度 $< 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ 时对钾测定值无显著影响;当离子浓度 $> 0.1 \text{ mol L}^{-1}$,钾测定值随 Ca^{2+} 浓度增加而迅速下降,浓度为 0.5 mol L^{-1} 时,降幅可达31%(图4)。



注: 1ICP: 电感等离子发射光谱仪 Inductively Coupled Plasma Spectrometry; 2AAS: 原子吸收分光光度计 Atomic Absorption

Spectrophotometer; 3FP(M410): 410型工业用火焰光度计 M410 Flame Photometer; 4FP(HG-5): HG-5型火焰光度计 HG-5 Flame Photometer

图4 共存离子对不同仪器测钾的影响

Fig. 4 Effect of coexistent ions on potassium determination with the instruments

2.5 四种仪器的运营成本比较

仪器的运营成本主要由前期购买成本、运行成本、日常使用和维护成本等三方面构成。ICP 由于购买价格最高(每台约 70 万~80 万元),使用的燃气氦气价格高且使用速率快(4 h 瓶⁻¹),运营时需要专业人员进行操作与维护,导致前期与运营时投入成本高,成为资金有限的中小型企业 and 单位购买的限制因素。但 ICP 可同时测量多种元素,测样速率快(为 55 s 个⁻¹),适宜于测量大批量的多元素样品。AAS 的购买成本约每台 20 万元,测样过程中使用 C₂H₂ 为燃烧气体,价格较高且操作不当易引起爆炸,需要专业人员进行操作,其前期投入成本仅次于 ICP。AAS 虽测样速度快,约 15 s 个⁻¹,但每次只能测量一种元素,待测元素数量增加时需调换灯位,进行二次测量,这样就增加了操作次数和时间,使得运营成本增加。FP(M410)和 FP(HG-5)这两种型号的火焰光度计购买成本最低,每台分别只需 4.2 万元和 1.2 万元,且由于操作原理简单,操作人员只需进行简单培训即可上机测样,测样速度快(15 s 个⁻¹),电气消耗少,因此在钾素测量中使用率较高。

3 结 论

本研究对电感耦合等离子光谱仪(ICP)、原子吸收分光光度计(AAS)、普通火焰光度计(FP-M410型)和带锂内标的火焰光度计(FP-HG-5型)等几种常用测钾仪器的测钾检出限、线性范围、稳定性以及抗干扰能力等方面性能进行了比较。结果表明,ICP 测钾检出限最高,AAS 最低,FP(M410)和 FP(HG-5)居中。ICP、AAS、FP(M410)和 FP(HG-5)的线性范围上限分别为 1 000、3、100 和 60 mg L⁻¹。四种仪器抗干扰能力大小因酸和盐离子的种类和浓度而异,其中抗酸干扰能力大小顺序为 FP(HG-5) > ICP > FP(M410) > AAS,抗盐干扰的能力大小为 FP(HG-5) > FP(M410) > ICP > AAS。

综合比较四种仪器的测钾性能可知,ICP 测钾量程大,线性范围最宽,适合于大批量测定含多种元素的高钾样品,但其检出限高,不适合测定低钾样品,测量过程中易受干扰,需要专业操作人员,运营成本最高;AAS 测钾检出限最低,稳定性最好,加镨后抗干扰能力增强,但量程小,线性最窄,样品测试前要经过高倍稀释,且易受共存离子的干扰,需要专业人员操作,运营成本仅次于 ICP,不适于大批

量样品的测量;410 型工业用火焰光度计检出限低,量程宽,有多个档位,可根据样品对线性和量程的要求选择不同的档位,易操作,运营成本低,但易受干扰,其程度类似于 ICP,只能对单元素进行测量;HG-5 型火焰光度计检出限低,稳定性能好,线性范围适中且其抗酸盐干扰能力最强,运营成本最低,易操作,是钾素精确测量的首选仪器。

参 考 文 献

- [1] Lei F, Qin Z, Song H H, et al. Development of high-accuracy detector for measuring ⁴⁰K. IMP & HIRFL Annual Report, 2010, 00: 85—86
- [2] 梁宛. 钾分析技术及应用现状. 中国高新技术企业, 2008, 21: 203. Liang Z. The analysis technology of potassium and their application status (In Chinese). China High Technology Enterprises, 2008, 21: 203
- [3] 司学兵, 高云龙. 四苯硼酸钠重量法测钾含量方法的改进. 安徽化工, 2002, 28(4): 46—47. Si X B, Gao Y L. Development on potassium tetra-phenylborate gravimetry (In Chinese). Anhui Chemical Engineering, 2002, 28(4): 46—47
- [4] 苗世顶, 王英滨, 马鸿文. 高钾铝硅酸盐物料中 K₂O 含量的测定. 地球科学: 中国地质大学学报, 2005, 30(3): 343—346. Miao S D, Wang Y B, Ma H W. Determination of K₂O in high potassium aluminosilicate by tetraphenylborate gravimetry (In Chinese). Earth Science: Journal of China University of Geosciences, 2005, 30(3): 343—346
- [5] 高云龙, 司学兵, 刘焯, 等. 四苯硼酸钠重量法测定氯化钾中钾含量结果不确定度的评定探讨. 化学分析计量, 2003, 12(2): 10—12. Gao Y L, Si X B, Liu Y, et al. Evaluation of the uncertainty of measurement in the determination of potassium content in potassium chloride by sodium tetraphenylborate gravimetric method (In Chinese). Chemical Analysis and Meterage, 2003, 12(2): 10—12
- [6] 张道兰, 左继林. 火焰光度计法与四苯硼钠比浊法测 K 的对比分析. 江西林业科技, 2000(5): 26—28. Zhang D L, Zuo J L. Contrast analysis on determination of inorganic element K with Flame Photometer and Sodium Tetraphenylboron (In Chinese). Jiangxi Forestry Science and Technology, 2000(5): 26—28
- [7] 林荣清, 邵宏伟. GEM3000 血气仪与 AFT-300 电解质仪检测血钾、血钠结果分析. 中国冶金工业医学杂志, 2011, 28(6): 628—629. Lin R Q, Shao H W. Comparative analysis of the blood potassium and sodium determined with GEM 3000 and AFT-300 (In Chinese). Chinese Medical Journal of Metallurgical Industry, 2011, 28(6): 628—629
- [8] 李云凤, 朱雪花. 电解质分析仪钾斜率定标及校正与标准液选择的研究. 检验医学与临床, 2011, 8(12): 1416—1418. Li Y F, Zhu X H. The research on electrolyte analyzer potassium slope calibration, calibration corrections and the choice of standard fluid (In Chinese). Laboratory Medicine and Clinic, 2011, 8(12): 1416—1418
- [9] 王晓琳, 张云丽. 火焰原子吸收法测定煤灰中钾、钠的研究.

- 山东煤炭科技, 2010(4): 153—155. Wang X L, Zhang Y L. Research on K, Na in coal ash by Flame Atomic Absorption Spectrophotometry (In Chinese). Shandong Coal Science and Technology, 2010(4): 153—155
- [10] 张桂华, 李传伟. 火焰原子吸收光谱法测定除尘灰中的钾钠锌铅. 冶金分析, 2009, 29(12): 66—68. Zhang G H, Li C W. Determination of potassium, sodium, zinc and lead in dedusting ash by flame atomic absorption spectrometry (In Chinese). Metallurgical Analysis, 2009, 29(12): 66—68
- [11] 章治学. 原子吸收光谱仪器发展现状探讨. 现代仪器, 2007, 13(2): 6—8. Zhang Y X. Probe into the actuality about development of AAS (In Chinese). Modern Instruments, 2007, 13(2): 6—8
- [12] 王伟, 王赫男, 马旭红. 火焰原子吸收光谱法测定长石中钾钠. 冶金分析, 2007, 27(11): 72—74. Wang W, Wang H N, Ma X H. Determination of potassium and sodium in feldspar by flame atomic absorption spectrometry (In Chinese). Metallurgical Analysis, 2007, 27(11): 72—74
- [13] 王火焰, 朱树国, 周健民, 等. 运用四苯硼钠法准确测定土壤有效钾素变化的初步探讨. 土壤, 2007, 39(2): 231—237. Wang H Y, Zhu S G, Zhou J M, et al. Accurate quantification of variation of available K in soil with NaBPh₄ extraction method (In Chinese). Soils, 2007, 39(2): 231—237
- [14] 肖忠峰, 赵西梅. 火焰光度法测定冬枣叶茶中的钾. 化学工程师, 2010(8): 21—22, 33. Xiao Z F, Zhao X M. Determination of content of potassium in 'Dongzao' jujube-leaf tea by flame photometry (In Chinese). Chemical Engineer, 2010(8): 21—22, 33
- [15] 王宝罗, 张安丽, 徐坤荣. 火焰光度法同时测定常见水果中的钾钠含量. 淮阴师范学院学报: 自然科学版, 2007, 6(1): 61—63. Wang B L, Zhang A L, Xu K R. Determination of content of kalium and natrium in common fruits by Flame Atomic Emission Spectro-photometry (In Chinese). Journal of Huaiyin Teachers College: Natural Science Edition, 2007, 6(1): 61—63
- [16] 刘红志, 刘丽, 李宣, 等. CCD-ICP-AES 内标法同时测定化肥中 12 种有害元素. 分析实验室, 2007, 26(6): 29—32. Liu H Z, Liu L, Li X, et al. Determination of 12 toxic elements in fertilizers by CCD-ICP-AES (In Chinese). Journal of Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2007, 26(6): 29—32
- [17] 鲁西亚, 彭青枝. ICP-AES 同时快速测定复混肥料中钾和水溶性磷. 光谱实验室, 2010, 27(6): 2449—2451. Lu X Y, Peng Q Z. Simultaneous rapid determination of potassium and water-soluble phosphorus in compound fertilizers by ICP-AES (In Chinese). Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2010, 27(6): 2449—2451
- [18] 黄一帆, 邓卫利, 林文业. ICP 光谱法测定复混肥料中钾和有效磷的含量. 广西科学院学报, 2006, 22(Z1): 435—436. Huang Y F, Deng W L, Lin W Y. Determination of potassium and available phosphorus content in compound fertilizers by ICP-AES (In Chinese). Journal of Guangxi Academy of Sciences, 2006, 22(Z1): 435—436
- [19] 刘振波, 董言梓, 周晓云, 等. 电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定苹果浓缩果汁中钾、钠、钙、镁、磷、铁、锌、铜和铅. 光谱实验室, 2006, 23(4): 887—889. Liu Z B, Dong Y Z, Zhou X Y, et al. Determination of potassium, sodium, calcium, magnesium, phosphorus, iron, zinc, copper and lead in apple juice concentrated by ICP-AES (In Chinese). Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2006, 23(4): 887—889
- [20] 刘信文, 刘洁, 郑连杰. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定高炉炉料中氧化钾、氧化钠、氧化锌. 冶金分析, 2009, 29(9): 26—30. Liu X W, Liu J, Deng L J. Determination of potassium oxide, sodium oxide, and zinc oxide in blast furnace burden by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (In Chinese). Metallurgical Analysis, 2009, 29(9): 26—30
- [21] 张遵, 赵创飏, 王昌钊, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定奶粉中钙铜铁钾镁锰钠锌和磷. 理化检验: 化学分册, 2007, 43(6): 465—467. Zhang L, Zhao S C, Wang C Z, et al. Simultaneous determination of Ca Cu Fe K Mg Mn Na Zn and P in the milk powder by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (In Chinese). Physical Testing and Chemical Analysis: Part B Chemical Analysis, 2007, 43(6): 465—467
- [22] 马骏, 郭丽娜, 刘秀珍. 山西石灰性土壤速效磷、钾测定方法的比较. 土壤通报, 2006, 37(3): 620—621. Ma J, Guo L N, Liu X Z. Comparison of the measurement methods of available phosphorus and potassium in calcareous soil of Shanxi (In Chinese). Chinese Journal of Soil Science, 2006, 37(3): 620—621
- [23] 鲍士旦. 土壤农化分析. 第 4 版. 北京: 中国农业出版社, 2005: 99. Bao S D. Soil agro-chemical analysis (In Chinese). 4th ed. Beijing: China Agriculture Press, 2005: 99
- [24] 李海峰. 极差法在发射光谱仪仪器性能方面的快速评价方法研究. 现代农业科技, 2009(22): 358—359. Li H F. Study on fast evaluation of emission spectrometer in instrument function by range statistics method (In Chinese). Modern Agricultural Sciences and Technology, 2009(22): 358—359
- [25] 吴显欣, 陈天裕, 王安宝. 端视等离子体原子发射光谱仪的性能评价. 理化检验: 化学分册, 2004, 40(5): 305—310. Wu X X, Chen T Y, Wang A B. Appraisal of performances of the axial-view ICP-Atomic Emission Spectrometer as compared with the side-view ICP-Atomic Emission Spectrometer (In Chinese). Physical Testing and Chemical Analysis: Part B Chemical Analysis, 2004, 40(5): 305—310
- [26] 沈治荣, 张晓波, 何红莲. 复混肥料中钾含量的火焰光度法测定. 云南化工, 2011, 38(1): 39—41. Shen Z R, Zhang X B, He H L. Flame Spectrometric method for determination of potassium in fertilizers (In Chinese). Yunnan Chemical Technology, 2011, 38(1): 39—41
- [27] 王明兆, 薛莉, 周鹤, 等. 火焰发射光谱法精确测定化肥中钾的含量. 仪器仪表与分析监测, 2004(2): 36—38. Wang M Z, Xue L, Zhou H, et al. Accurate determination of potassium fertilizer by flame emission spectrometry (In Chinese). Journal of Instrumentation and Analysis Monitoring, 2004(2): 36—38
- [28] 彭靖茹, 甘志勇. 微波消解 ICP-OES 法同时测定土壤中全磷

- 和金钾. 中国土壤与肥料, 2009(3): 79—81. Peng J R, Gan Z Y. ICP-OES simultaneous determination of total potassium and phosphorous in soils by microwave digestion of samples (In Chinese). Soil and Fertilizer Sciences in China, 2009(3): 79—81
- [29] 黄洪. 原子吸收分光光度计的检测方法探讨. 福建分析测试, 2005, 14(3): 2266—2268. Huang H. Quality testing of Atomic Absorption Spectrophotometers (In Chinese). Fujian Analysis & Testing, 2005, 14(3): 2266—2268
- [30] 张国民. 影响火焰光度计稳定度的原因及解决方法. 化学分析计量, 1999, 8(2): 21—22. Zhang G M. Reasons for affecting the stability of Flame Photometer and their solutions (In Chinese). Chemical Analysis and Meterage, 1999, 8(2): 21—22
- [31] 龚国盛. 影响高精度测量仪器稳定性的几种因素. 精密制造与自动化, 2001(3): 40—41. Gong G S. Factors affecting the stability of high-precision measuring instruments (In Chinese). Precise Manufacturing & Automation, 2001(3): 40—41
- [32] 辛仁轩. 等离子体发射光谱分析. 北京: 化学工业出版社, 2005: 114. Xin R X. Plasma emission spectrometry (In Chinese). Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 114
- [33] 殷海青. 光度分析中工作曲线偏离朗伯-比尔定律的原因. 青海师专学报: 教育科学, 2004, 24(5): 63—66. Yin H Q. A discussion on work curve deviate the law of Lambert-Beer in the spectrum analysis (In Chinese). Journal of Qinghai Junior Teachers College: Education Science, 2004, 24(5): 63—66
- [34] 辛仁轩. 等离子体发射光谱分析. 北京: 化学工业出版社, 2005: 155—156. Xin R X. Plasma emission spectrometry (In Chinese). Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 155—159
- [35] 腾瑞菊. 火焰原子吸收光谱法测定百合中的微量元素. 光谱实验室, 2008, 25(5): 816—818. Teng R J. Determination of microelements in lily by FAAS (In Chinese). Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2008, 25(5): 816—818
- [36] 王平, 徐刚. 原子吸收法连续测定锌合金中镁、铁、铅、镉. 重庆工业高等专科学校学报, 2003, 18(1): 47—48. Wang P, Xu G. Using the method of Atom Absorption to continuously measure such trace elements as magnesium, iron, lead, cadmium in zinc alloy (In Chinese). Journal of Chongqing Polytechnic College, 2003, 18(1): 47—48
- [37] 魏复盛, 齐文启. 原子吸收光谱及其在环境分析中的应用. 北京: 中国环境科学出版社, 1988. Wei F S, Qi W Q. Atomic Absorption Spectrometry and its application in environmental analysis (In Chinese). Beijing: China Environmental Science Press, 1988
- [38] 殷保华, 丁永霞. 原子吸收光谱分析中化学干扰及其消除方法综述. 菏泽师范专科学校学报, 2004, 26(2): 30—32. Yin B H, Ding Y X. A survey of chemical interference among the Atom Absorbing Spectral analysis and its dispelling method (In Chinese). Journal of Heze Teachers College, 2004, 26(2): 30—32
- [39] 薛彦辉, 孙中国. 火焰原子吸收光谱法测定钙的样品预处理方法的应用进展. 光谱实验室, 2011, 28(4): 1731—1734. Xue Y H, Sun Z G. Progress of pretreatment method for determination of calcium in samples by FAAS (In Chinese). Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2011, 28(4): 1731—1734

COMPARISON BETWEEN DIFFERENT INSTRUMENTS IN POTASSIUM DETERMINATION PERFORMANCE

Wang Jing Wang Huoyan[†] Zhou Jianmin Chen Xiaoqin Du Changwen

(State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract To determine potassium, there is a variety of instruments available for use, but they are quite different in working principles, performance, advantage and shortcoming. In this study, comparison was made between Inductively Coupled Plasma Spectrometer (ICP), Atomic Absorption Spectrometer (AAS), M410 Flame Photometer (FP-M410) and HG-5 Flame Photometer (FP-HG-5) in detection limit, linear range, stability and interference resistance of potassium determination. Results show that the detection limit was 0.16 mg L⁻¹ for ICP, 0.002 mg L⁻¹ for AAS, 0.005 mg L⁻¹ for FP-M410 and 0.007 mg L⁻¹ for FP-HG-5, and the maximum linear range 1 000, 3, 100 and 60 mg L⁻¹, respectively. Their acid interference resistance followed an order of FP-HG-5 > ICP > FP-M410 > AAS, while their salt interference resistance did an order of FP(HG-5) > FP(M410) > ICP > AAS, which was subject to some variation with the type and concentration of the salt. The comprehensive comparison reveals that ICP is suitable for determination of K relatively high in concentration and a variety of other elements simultaneously, but the cost of its operation for potassium measurement alone is relatively high; AAS is suitable for determination of K relatively low in concentration with a narrow linear range,

but the addition of Sr and dilution of high K solution may reduce its efficiency, and moreover its operation cost is also quite high; FP-M410 is easy to operate and low in cost, but susceptible to interference and hence low in stability; and FP-HG-5, with Li internal standard is low in detection limit, good in stability, proper in linear range and high in resistance to the interference of acids or salts, which suggests that FP-HG-5 is the first choice for accurate determination of potassium.

Key words Potassium; Flame Photometer (FP); Inductively Coupled Plasma Spectrometry (ICP); Atomic Absorption Spectrometer (AAS)

(责任编辑:陈德明)