

# 循环水中钾质量浓度原子光谱测定方法的比较

武 伟,王霞辉,任革莉

(中石化武汉分公司化验车间,湖北 武汉 430082)

**摘 要:**测量循环冷却水中钾离子质量浓度,以此来计算循环水浓缩倍数、调节新鲜水的加入量是工厂维持热平衡的重要手段.为了比较、优化各种测量钾离子质量浓度的原子光谱方法,配制钾标准溶液,选择合适的仪器条件,分别用火焰原子吸收、火焰原子发射、电感耦合等离子体原子发射测定了循环冷却水中的钾离子质量浓度.针对不同测量方法的线性范围、检出限、准确度等进行了对比讨论,确定了 3 种方法的最佳测量条件、各自的测量特性以及测量范围,比较了 3 种方法的优劣.结果表明 3 种方法都能定量测量出钾离子质量浓度:其中电感耦合等离子体原子发射有较佳的测量效果,但是价格昂贵,不利于例行分析;两种火焰原子方法测量性能接近,火焰原子发射硬件条件要求低,是测量碱金属的较佳方法.不同方法的比较为工厂根据实际条件进行选择提供了依据.

**关键词:**钾离子;质量浓度;原子光谱

**中图分类号:** TQ014

**文献标识码:** A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2013.12.012

## 0 引 言

一般工矿企业都要用到循环冷却水系统,通过计算循环水浓缩倍数,调配与补充循环水是工厂生产建立热平衡的重要手段.早期计算循环水浓缩倍数,有人选择过通过测量钙离子来进行,但水循环时钙离子有可能遇到硫酸根等产生沉淀,给计算带来误差;而钾离子基本无沉淀或挥发,同时又不易由外界引入,测量计算它更能表征循环水的浓缩情况.本实验比较了适合一般工厂化验室采纳的几种原子光谱<sup>[1-3]</sup>测量方案,通过实测数据分析了它们各自的特点,给同类型企业进行测量方法选择提供了参考.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

**实验试剂:**钾离子储备标准溶液<sup>[4]</sup>( $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,按 GB602 配制),1:1 硝酸(优级纯),1:1 盐酸(优级纯),1:1 硫酸(优级纯),氯化铯(优级纯),实验用水均为去离子水.

**实验仪器:**原子发射光谱仪(optima 8000 型,美国 PE 公司),原子吸收光谱仪(SpectrAA 240FS 型,美国安捷伦公司),钾空心阴极灯(北京真空电子技术研究所),100 mL 容量瓶.

### 1.2 钾离子的火焰方法测定

**1.2.1 仪器条件** 波长:766.5 nm;狭缝宽度:

发射时 0.2 nm,吸收时 1.0 nm;灯电流 5 mA(吸收时);燃烧器高度:发射时 5 mm,吸收时 8 mm;乙炔流量  $2.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ;空气流量  $13.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ;电离抑制剂:氯化铯(吸收时使用,使标样、样品试液中 Cs 达到  $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

**1.2.2 标准曲线绘制** 配置空白和 2.0,5.0,10.0  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  三点质量浓度的标液(各取 2.0,5.0,10.0 mL 的钾储备液,加入 5 mL 硝酸,定容至 100 mL),按设定火焰吸收、火焰发射条件,以吸收值或发射值为纵坐标,质量浓度值为横坐标,绘制出工作曲线(见图 1).

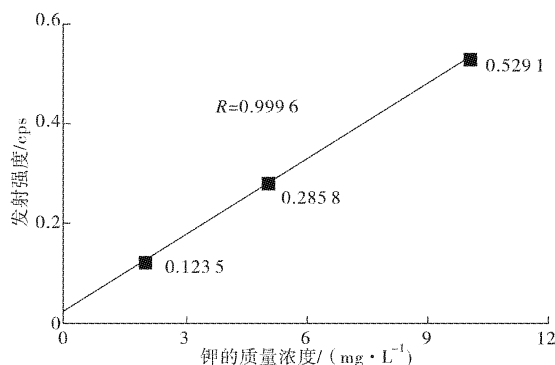


图 1 钾的火焰发射工作曲线

Fig. 1 The flame emission curve of the potassium ion

**1.2.3 钾离子测定** 在与标准系列相同的条件下用吸收法和发射法测定经过稀释、酸化(吸收时还加入了电离抑制剂)的试样,从工作曲线上查

收稿日期:2013-10-18

作者简介:武 伟(1980-),男,安徽颍上人,助工,硕士.研究方向:石油化工分析化验.

出然后计算出循环水中钾的质量浓度(见图 2)。

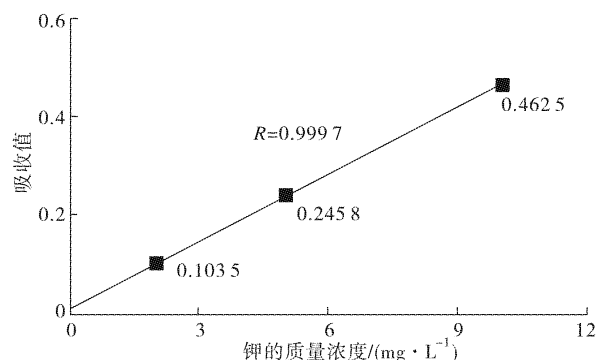


图 2 钾的火焰吸收工作曲线

Fig. 2 The flame absorption curve of the potassium ion

### 1.3 钾离子的 ICP 发射方法测定

1.3.1 仪器条件 波长选择为 766.490 nm;流量:等离子体 15 L · min<sup>-1</sup>,辅助气 0.2 L · min<sup>-1</sup>,雾化器 0.55 L · min<sup>-1</sup>;等离子功率为 1 300 W;谱峰计算:7 点峰面积;观测方向:径向观测。

1.3.2 标准曲线绘制 一般循环水中钾质量浓度小于 25 mg · L<sup>-1</sup>,所以在用 ICP 测量时配制了空白和 2.0, 5.0, 10.0, 15.0, 30.0 mg · L<sup>-1</sup> 五点质量浓度的标液,以发射值为纵坐标,质量浓度为横坐标,绘制出工作曲线(见图 3)。

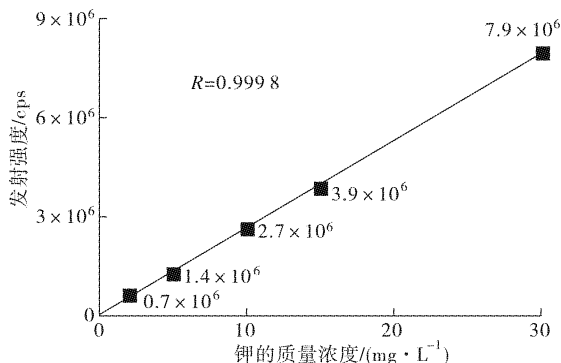


图 3 钾的 ICP 发射工作曲线

Fig. 3 The ICP-AES curve of the potassium ion

1.3.3 钾离子测定 因标准系列的质量浓度范围很大,所以试样酸化后可以直接测量,直接就能读出循环水中钾的质量浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 酸度对信号的影响

标样和样品定容时都同样加入硝酸,盐酸,硫酸酸化,与不加酸的样品一起测试,比较测量结果;有文献<sup>[5]</sup>介绍硫酸对原子吸收信号不利,但实验结果显示各种酸都能使信号增强,原因应该是各种酸都降低了溶液的表面张力,扩大了形成液滴的比例。测钾时本不需加酸酸化,但为了与 ICP 使用混标时实验条件统一,测试都统一加入硝酸

酸化。

### 2.2 测定的线性、灵敏度

定量时为了准确,标样系列最好使用一次曲线拟合。要想达到  $R=0.999$  的线性,火焰方法标液质量浓度跨度就不能过大,增加质量浓度时标准曲线就会向横轴方向弯曲,线性不足以完成定量分析。质量浓度比较大的试样,也要相应的稀释测定,这就是火焰法的天然缺点;而 ICP 测量时标液质量浓度可到 30 mg · L<sup>-1</sup> 以上,大多数待测液可酸化后直接测定读数,避免了计算的繁琐(见图 4)。

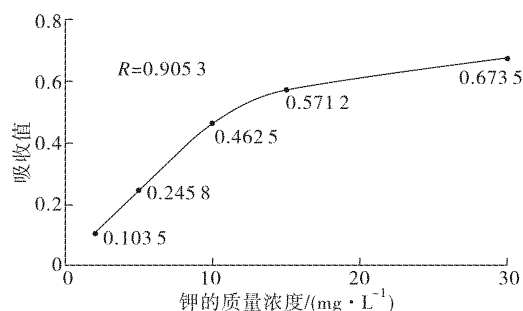


图 4 火焰法质量浓度跨度过大的工作曲线

Fig. 4 The flame method curve of the potassium ion

灵敏度是指质量浓度变化带来的发射或吸收强度的变化,一般测量灵敏度越大越好,而在火焰法这里追求标样系列的线性是主要矛盾,为了工作曲线的线性需要人为降低灵敏度,比如将火焰偏转一个角度(不止火焰吸收,火焰发射也同样需要),调节减少虹吸进样速率,降低光电倍增管的增益等。

### 2.3 火焰高度

由实验可得,随高度不同火焰发射的强度呈曲线变化,而火焰吸收变化很少,这里是因为不同火焰温度处,处于高能级的钾离子分布不同,火焰发射强度对火焰高度更敏感。但是已经需要人为的降低测量灵敏度了,所以选择更低的火焰高度(开放性火焰氛围,火焰根部会更稳定)(见图 5)。

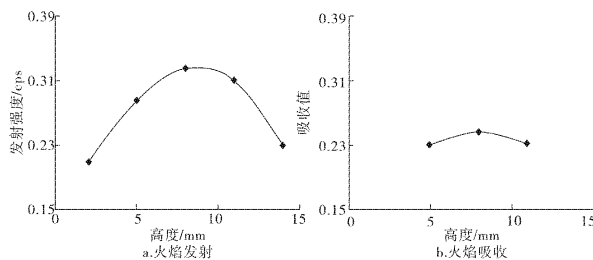


图 5 不同燃烧器高度对信号值的影响

Fig. 5 Different height of the burner impact on signal values

### 2.4 方法检出限

由国际纯粹和应用化学协会的规定,连续 11 次测量空白溶液,三倍标准偏差即为方法的检出

限(对应于 99.7%的置信度)。

表 1 三种方法检出限

Table 1 The detection limit of the three methods

元素	波长/nm	方法	文献检出限 /(mg · L <sup>-1</sup> )	实验检出限 /(mg · L <sup>-1</sup> )
K	766.5	火焰吸收	0.05 <sup>[2]</sup>	0.03
		火焰发射	0.1 <sup>[2]</sup>	0.06
		ICP 发射	0.035 <sup>[6]</sup>	0.003

因为测量的目的是为了计算循环水浓缩倍数,为常量分析,不是很需要极低的检出限,验证

检出限只是证明仪器的状态符合测量的需要。

## 2.5 方法准确度评估

一个方法被采用,它的精密度和准确度就需要是经得起考验的,用  $t$  检验法评价已知质量浓度样品的准确度。

由表 2 可得,测量的  $t$  值都小于理论  $t$  值,结果表明三种方法均准确可靠。

此外又进行了回收率的考察,结果如表 3 所示。

表 2 方法的对照实验

Table 2 The control experiments of the three methods

( $n=11$ )

元素	方法	实际理论值 $\mu$ / (mg · L <sup>-1</sup> )	平均测定值 $\bar{x}$ / (mg · L <sup>-1</sup> )	标准偏差 $S$ / (mg · L <sup>-1</sup> )	$t_{测}$	$t_{95}$
K	火焰吸收	5.00	4.95	0.097	1.71	2.23
	火焰发射	5.00	4.99	0.018	1.84	2.23
	ICP 发射	5.00	5.00	0.001	0	2.23

表 3 方法的回收率实验

Table 3 The recovery experiments of the three methods

元素	方法	样品中 K 含量/(mg · L <sup>-1</sup> )	K 加入量/(mg · L <sup>-1</sup> )	K 测得量/(mg · L <sup>-1</sup> )	回收率/%
K	火焰发射	1.63	2.00	3.63	100
			5.00	6.58	99
	火焰吸收	1.63	2.00	3.59	98
			5.00	6.51	98
	ICP 发射	1.63	2.00	3.63	100
			5.00	6.64	100

由回收率的数据可知,三种方法的回收率均在 95%~105%之间,均能定量回收。

## 3 结 语

常规分析钾离子可用原子光谱、钾离子电极<sup>[7]</sup>、离子色谱等。由原理分析可得钾电极测量会很方便,但是对测量水体有要求,因为选择性电极是电化学方法,方法选择性不高,易被干扰是电化学分析的通病。离子色谱本身采购价格很高,同时使用的试剂也很昂贵。因此在工厂里,原子光谱分析钾是首选,它的成本低,受到的干扰小。

在原子光谱中火焰吸收是传统的定量方法,非常成熟,各种干扰因素研究的都很透彻,需要注意的方面:转动燃烧头降灵敏度;标准系列线性范围窄,高质量浓度的样品需稀释;定量时为了避免电离误差,需要加入更容易电离的铯,这也不可避免的增加了分析成本。

ICP 发射是非常好的测试手段,标样系列的线性范围可以比原子吸收光谱的扩大许多,样品酸化后可以直接测量。但 ICP 的价格很高,一般实验室不可能配置多台。同时也因为其测量范围广,测量能力强,样品排队等仪器的事情总在发生,所

以在测量的及时性方面就不容易满足。

火焰发射:由原子能级 Boltzmann 分布公式可知,火焰在 2 000 K 以上的条件下,钾除了基态还有部分处于激发态,激发态的原子不稳定,返回基态时就会放出相应的电磁波,其强度与元素含量成正比,这就为火焰发射光度法测量钾离子提供了理论基础。火焰发射在精密度,检测限等不弱于火焰吸收的情况下,避免了氯化铯和空心阴极灯的使用。与 ICP 比较乙炔的价格又大大低于氩气,因此火焰发射是一种值得采纳的分析方案。

## 致 谢

感谢中石化武汉分公司化验车间标准化室的同事们在实验数据收集等方面给予的关心帮助!

## 参考文献:

- [1] 国际标准化组织. ISO9964-2-1993 水质—钠和钾的测定[S]. 第 2 部分:原子吸收光谱法测定钾.  
International Organization for Standardization. ISO 9964-2-1993 Water quality. Determination of sodium and potassium [S]. Part 2: Determination of potassium by atomic absorption spectrometry first

- edition.
- [2] GB/T 8538-2008 饮用天然矿泉水标准检验法[S]. 北京:中国标准出版社,2009.  
GB/T 8538-2008 Standard test method for drinking natural mineral water[S]. Beijing: China Standard Press,2009. (in chinese)
- [3] 国际标准化组织. ISO11885-1996 水质--电感耦合等离子体原子发射波谱法测定 33 种元素[S].  
International Organization for Standardization. ISO 11885-1996 Water quality. Determination of 33 elements by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy first edition[S].
- [4] GB/T 602-2002 化学试剂杂质测定用标准溶液的制备[S]. 北京:中国标准出版社,2003.  
GB/T 602-2002 Chemical Reagent Preparation of Impurity standard solution. [S]. Beijing: China Standard Press,2003. (in chinese)
- [5] 张扬祖. 原子吸收光谱分析应用基础[M]. 1 版. 上海:华东理工大学出版社,2007:90-91.  
ZHANG Yang-zhu. Application of basic AAS [M]. 1st Edition. Shanghai: East China University of Science and Technology Press, 2007: 90-91. (in chinese)
- [6] 柯以侃. 分析化学手册第三分册[M]. 2 版. 北京:化学工业出版社,1998:149.  
KE Yi-kan. Handbook of analytical chemistry volume III [M] . 2nd Edition. Beijing: Chemical Industry Press,1998:149. (in chinese)
- [7] GB/T 26811-2011 离子选择电极[S]. 北京:中国标准出版社,2012.  
GB/T 26811-2011 Ion-selective electrode [S]. Beijing: China Standard Press,2012. (in chinese)

## Comparion of spectrum methods for measuring potassium concentraion in circulating water

WU Wei ,WANG Xia-hui ,REN Ge-li

(Laboratory Workshop, Wuhan Branch of Sinopec corps. , Wuhan 430082, China)

**Abstract:** Measuring the potassium ion concentration in the circulating cooling water is an important method to maintain the thermal balance in factory because it is the basis for calculating the concentration ratio of circulating water and adjusting the amount of fresh water. The potassium standard solution was prepared to compare and optimize the atomic spectrum methods for measuring the potassium ion concentration; the appropriate instrument conditions were chosen and the potassium ion concentration was measured by three methods including flame atomic absorption, flame atomic emission and inductively-coupled plasma atomic emission. The optimum measuring conditions, the measurement characteristics and range of the above three methods were determined based on the comparison of linear range, detection limit and accuracy. The advantages and disadvantages of these three methods were also compared. The results show that the three methods can be used to quantitatively measure the potassium ion concentration. The inductively-coupled plasma atomic emission has better measurement effect, but the cost is large and the timeliness is not optimal. The measurement characteristics of two flame atomic measurement methods are close. The flame atomic emission method has low hardware requirement, and is the better way for measuring the alkali metal concentration. The comparison of three methods provides reference to the actual selection in factory.

**Key words:** potassium ion; concentration; atomic spectrum

本文编辑:张 瑞