

有机溶剂在流动注射(FI)-ICP-AES体系中的应用

彭学军*

(厦门大学化学系, 厦门 361005)

江祖成 曾云鄂

(武汉大学化学系, 武汉 430072)

摘要 本文采用特制的双毛细管雾化器引入有机溶剂, 产生的气溶胶经预混合, 在载气(Ar)的作用下导入 ICP 中激发。比较了有机溶剂在 FI-ICP 与非 FI-ICP 体系中的行为, 所得实验结果表明: (1) 引入微体积的有机溶剂于 FI-ICP 体系, 对待测元素谱线强度有不同程度的增敏作用, 但依元素和谱线不同而异; (2) 同非 FI-ICP 体系比较, 在 FI-ICP 体系中, ICP 对有机溶剂有较强的承受能力, 原则上可用于不同类型有机溶剂的引入; (3) 在试验过程中, 未发现因有机溶剂在高温下分解所造成的碳粒沉积现象。

关键词 流动注射; 电感耦合等离子体; 双毛细管雾化器; 有机溶剂

有机溶剂 ICP 是人们感兴趣的研究领域之一^[1~3]。目前研究主要集中在以下三个方面: (1) 有机溶剂的增敏效应及规律; (2) 与溶剂萃取分离预富集技术联用; (3) 直接分析石油化工产品。一些研究指出: 有机溶剂引入 (ICP) 对雾化效率、气溶胶传质效率、ICP 稳定性及原子化环境等均有不同程度的影响。对易挥发的有机溶剂 (如甲醇、丙酮) 而言, 其引入将导致等离子炬焰的不稳, 甚至熄灭; 有机物在高温下分解发射强的分子光谱; 游离碳粒可能在等离子炬管口处发生沉积。如何设法克服上述弊端将涉及是否能有效利用有机溶剂的一个有理论和实用价值的课题。笔者认为, 产生上述现象一方面取决于有机溶剂本身的性质; 另一方面, 依赖于有机溶剂的引入量及方式。众所周知, 流动注射 (FI) 作为一种可控分散的微量进样技术^[4], 对于克服有机溶剂引入时可能造成的 ICP 炬焰的不稳和碳粒沉积提供了可能性。本文将一特制的双毛细管雾化器引入 FI 进样体系, 将有机溶剂和试样水溶液分别引入, 在喷嘴处进行预混合, 考察了不同性质的有机溶剂对 ICP 放电的稳定性、待测元素谱线强度、碳粒的沉积及基体效应, 得出了相应的有价值的结果。

1 主要仪器与试剂

PGS-2 型平面光栅摄谱仪, 光栅刻线 1300 条/mm, 闪耀波长 290.0nm, 中心波长 320.0nm; 2 kW 高频等离子体发生器 (北京广播器材厂); 三层同轴石英炬管; LB-HG 双毛细管玻璃气动雾化器 (广西冶金研究所); 双层玻璃雾化室; Zeiss II 型测微光度计, S 标尺; PC-1500 微机; LDB-电子蠕动泵 (浙江象山定山仪

器厂); 自制双通道采样阀; PTFE 管 (内径 0.5mm); 天津紫外 I 型干板, 18~20℃ 显影 4min。

甲醇, 乙醇, 正丁醇, 异戊醇, 甲醛, 丙酮, 环己酮, 乙酸乙酯, 1,2-二氯乙烷, 环己烷等十种有机溶剂均为分析纯。1.0mg/mL Cu(II)、Mn(II)、Fe(II)、Pb(II) 标准储备液, 分析时稀至所需浓度。水为二次蒸馏水, 其余试剂均为分析纯或优级纯。

2 仪器装置及工作参数

FI-双毛细管雾化器-ICP 连接装置框图如图 1。其中的双毛细管雾化器原为同时测定形成氢化物的元素和一般元素而设计的, 其结构如图 2 所示。有机溶剂和试样水溶液从不同的毛细管引入, 在雾化器的出口处混合, 形成含水/有机溶剂的气溶胶。本实验中有有机溶剂 S₁ 和试样溶液 S₂ 由采样阀采入, 在载液的作用下, 经双流路 FI 体系传输至双毛细管雾化器, 并在雾化器的出口处汇合, 形成的含有有机溶剂和水的混合气溶胶再经雾化室的混合, 由载气 Ar 引入 ICP, 光谱信号由摄谱法记录。

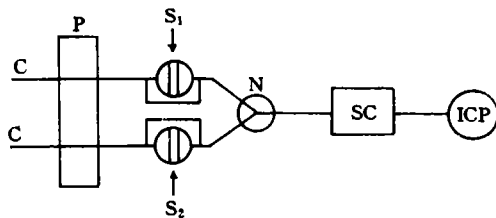


图 1 FI-双毛细管雾化器-ICP 系统

C—载液; P—蠕动泵; S₁, S₂—采样阀;
N—双毛细管雾化器; SC—雾化室

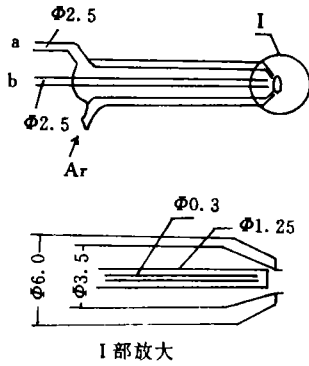


图2 双毛细管雾化器结构示意图

a, b——毛细管口

主要工作参数为冷却气 16L/min, 辅助气 0.8L/min, 载气压力 137kPa; 板压 4.4kV, 阳流 0.76A, 栅流 100mA; 有机溶剂和分析试样的进样体积均为 60μL, 曝光时间 60s, 载液流速 0.7mL/min; 分析线(nm): Cu 324.7, Fe 259.9, Mn 257.6, Pb 283.3。

3 条件实验与结果讨论

3.1 对 ICP 放电的影响 在上述实验条件下, 试验了甲醇、乙醇、正丁醇、异戊醇、甲醛、丙酮、环己酮、乙酸乙酯、1,2-二氯乙烷和环己烷十种不同有机溶剂的影响。实验结果表明: (1) 在 FI-ICP 体系中, 进样体积为 60μL 的条件下, 上述各有机溶剂的引入, 均不影响等离子体放电的稳定性。究其原因, 一是引入的有机溶剂的量有限, 二是水溶液的稀释作用有效地减小了有机溶剂对等离子体的不利影响。即使对极易挥发的有机溶剂(甲醇、丙酮)而言, ICP 也有一定的承受能力。而在常规雾化体系中, 甲醇、丙酮等易挥发有机溶剂则表现出极强的影响, 很难将它们引入 ICP。同理, 由于引入的有机溶剂量有限, 在实验过程中也未观察到因有机溶剂高温分解引起的碳粒沉积现象。

3.2 对谱线/背景比的影响 从表 1 可以看出, 同连续喷雾体系相比, 在 FI-ICP 体系中的背景变化不显著, 同纯水溶液产生的背景十分接近。不同有机溶剂对分析物谱线强度的影响如图 3 所示。可见, 有机溶剂存在对分析物(Cu)谱线强度均有不同程度的增强作用, 其增强次序为: 乙酸乙酯>甲醇>甲醛>H₂O。

此外, 通过实验方法得出有机溶剂对待测物 Cu、Fe、Mn 和 Pb 的增强因子(K), 结果列于表 2。总体而言, 低级醇、丙酮和乙酸乙酯有较大的增强作用, 增强程度与待测谱线的性质有关。关于有机溶剂的增敏机理及其与有机溶剂性质的相关性, 目前尚未得出明确的结论, 有待进一步深入研究。有人认为可能与形成

表 1 不同雾化方式对 Cu 背景强度的影响¹⁾

溶剂	双毛细管雾化器 连续喷雾 ²⁾	FI-双毛细管 雾化器喷雾
甲醇	0.84	0.40
乙醇	1.17	0.56
正丁醇	0.94	0.10
异戊醇	0.86	0
甲醛	0.77	0
丙酮	— ³⁾	0.35
乙酸乙酯	—	0.25
环己酮	—	0.40
1,2-二氯乙烷	—	0.20
环己烷	—	0.50
H ₂ O	0.43	0.20

1) 强度为任意单位; 2) 有机溶剂采样速度 0.9mL/min, 分析物采样速度 1.1mL/min; 3) 表示等离子体不稳定, 未检出

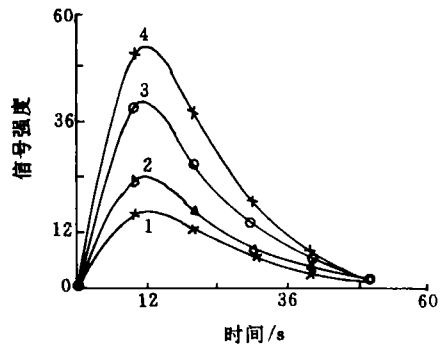


图 3 不同溶剂对 Cu 谱线强度的影响

1——H₂O; 2——甲醛;
3——甲醇; 4——乙酸乙酯; Cu 1.0μg/mL

表 2 有机溶剂对分析物谱线的增强因子 K

溶剂	Cu(I)	Mn(II)	Fe(I)	Pb(I)
甲醇	1.90	1.36	1.48	1.11
乙醇	1.87	1.66	1.49	1.12
正丁醇	1.99	0.82	1.21	0.78
异戊醇	1.90	1.00	1.06	0.90
甲醛	1.36	1.66	1.52	1.15
丙酮	2.06	1.49	1.41	1.06
乙酸乙酯	2.41	1.27	1.46	1.02
环己酮	1.82	1.05	1.28	0.98
1,2-二氯乙烷	1.45	1.73	1.44	1.08
环己烷	1.84	1.34	1.43	1.07
H ₂ O	1.00	1.00	1.00	1.00

了更细的雾粒, 使雾化效率得以改善有关^[5]。

3.3 检出限 计算了有机溶剂存在时方法的检出限

(表3)。与纯水溶液相比,有机溶剂的引入可使待测元素(Pb例外)的绝对检测限改善近两倍。

表3 检出限(ng)

溶剂	Cu(I)	Mn(II)	Fe(II)	Pb(I)
甲醇	0.66	2.46	3.72	7.92
乙醇	0.66	2.04	3.72	7.86
正丁醇	0.66	4.08	4.56	11.34
异戊醇	0.66	3.36	5.22	9.78
甲醛	0.90	2.04	3.66	7.68
丙酮	0.60	2.28	3.90	8.22
乙酸乙酯	0.54	2.64	3.76	8.64
环己酮	0.72	3.18	4.32	9.00
1,2-二氯乙烷	0.90	1.92	3.84	8.16
环己烷	0.66	2.52	3.84	8.22
H ₂ O	1.26	3.36	5.52	8.32

表4 精密度(RSD%, n=6)

溶剂	Cu(I)	Mn(II)	Fe(II)	Pb(I)
甲醇	2.7	2.5	2.7	2.5
乙醇	2.7	2.7	2.7	2.4
正丁醇	2.6	2.7	2.5	2.2
异戊醇	2.5	2.3	2.6	2.4
甲醛	2.8	2.7	2.5	2.7
丙酮	2.6	2.5	2.7	2.4
乙酸乙酯	3.2	3.1	3.3	2.8
环己酮	4.1	3.8	4.0	3.6
1,2-二氯乙烷	2.4	2.4	2.4	2.2
环己烷	3.5	3.6	3.5	3.4
H ₂ O	2.0	2.3	2.3	2.3

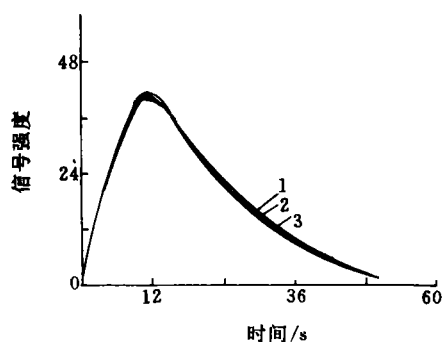


图4 共存元素的影响

1——空白; 2——1.0mg/mL Na; 3——1.0mg/mL Ca
甲醛, Cu 1.0mg/mL

3.4 精密度 也考察了有机溶剂存在下分析信号的稳定性。从表4可以看出,同纯水溶液相比,有机溶剂存在下分析结果的重现性较差,但仍可满足一般分析方法的要求。

3.5 易电离共存元素的影响 考察了易电离元素(Na和Ca)对上述待测元素谱线强度的影响(见图4), Na或Ca的浓度在1.0mg/mL范围以内变化,不会引起分析信号明显波动。

4 结论

采用流动注射进样技术,并借助特制的双毛细管雾化器,成功地将十种有机溶剂引入ICP。研究表明:有机溶剂未影响ICP放电的稳定性,对分析物谱线/背景强度有不同程度的增敏作用,改善了待测元素的检测限。易电离元素Na和Ca对分析物的影响不明显。

5 参考文献

- 1 杨金夫,曾宪津,黄本立. 分析化学,1991,19(3):362
- 2 杨金夫,曾宪津,黄本立. 分析化学,1991,19(4):490
- 3 Ebdon L, Evans E H, Barnett N W. J Anal At Spectrom, 1989,4:505
- 4 Greenfield S. Spectrochim Acta, 1983, 38B(1/2):93
- 5 陈浩,孔令英,江祖成,曾云鹤. 光谱学与光谱分析, 1988,8:24

Application of Organic Solvent in ICP-AES by Flow Injection Techniques Peng Xuejun, (Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005), Jiang Zucheng and Zeng Yun'e (Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072), Fenxi Shiyanshi, 1994,13(5), 39~41

Organic solvents were led into ICP with Ar gas by means of a special double capillary nebulizer. With the introduction of microvolume of organic solvents, it was found that the discharge stability of plasma did not show apparent change; the spectral intensity of analytes was improved to some extent; ICP had a greater tolerant ability with organic solvents compared to conventional nebulization and there was no deposit of carbon particles on the tip of the centre tube of torch.

Keywords Flow injection; ICP-AES; double capillary nebulizer; organic solvent

收稿日期:1993年9月20日