

乙醇溶液的电感耦合等离子体发射光谱研究 II ——乙醇对 ICP 激发特性的影响

杨金夫* 曾宪津

黄本立

中国科学院长春应用化学研究所, 130022 长春

厦门大学化学系, 361005 厦门

摘要 本文研究了乙醇对 ICP 激发温度、气体温度、电子数密度以及易电离元素基体效应的影响, 讨论了“有机 ICP”的局部热平衡特性及扩张效应。

关键词 气体温度, 激发温度, 电子数密度

一、前言

与水溶液相比, 有机溶剂导入 ICP 会显著地改变其激发特性^[1~10]。我们曾进行了乙醇溶液预去溶进样研究^[11], 与水溶液时相比, 稀土元素检出限显著改善; 同时发现残余乙醇进入 ICP 对谱线强度有抑制作用。本文是这系列工作的继续, 观察了乙醇对等离子体激发参数和易电离元素基体效应的影响, 讨论了“有机 ICP”的局部热平衡特性和扩张效应。

二、实验部分

1. 仪器装置及主要试剂

Plasma Therm ICP-5000 型光源系统及 Zeiss PGS-2 型二米平面光栅摄谱仪。仪器详情及工作条件见文献^[9]。主要试剂及实验方法也与前文^[9]相同。

2. 激发温度测量

以多谱线斜率法测量 ICP 的激发温度。选择 11 条 Fe(I) 谱线作为测量谱线, 见表 1。用纯铁溶液摄谱, 测得测温谱线的强度

表 1 Fe (I) 测温谱线的激发电位及振子强度^[12]

λ/nm	E_q/cm^{-1}	$\log(gf)$
298.145	33,947	-1.361
301.763	34,017	-1.554
291.216	34,329	-1.50
299.951	40,257	-0.46
300.957	40,594	-0.66
301.898	40,842	-0.85
303.163	41,131	-1.13
301.145	55,446	-0.23
323.305	57,028	0.11
325.436	57,070	0.02
328.026	57,104	-0.01

I_{qp} , 以 $\log(I_{qp}\lambda_{qp}^3/g_{qp}f_{pq})$ 对激发电位 E_q 用最小二乘法拟合 Boltzmann 曲线, 由曲线斜率求得激发温度 T_{exc} , 其中 λ_{qp} 为从 q 能级向 p 能级跃迁的辐射波长, g_p 是统计权重, f_{pq} 为振子强度。由于 ICP 对局部热平衡状态有一定程度偏离, 所以激发温度与测温谱线激发电位有关^[13,14], 由较高 E_q 的 Fe(I) 求得的激发温度 $T_{\text{exc}}(\text{H})$ 显著高于由较低 E_q 的 Fe(I) 得到的激发温度 $T_{\text{exc}}(\text{L})$, 两者之差 ΔT_{exc} 反映了 ICP 对局部热平衡 (LTE) 的偏离程度。当

* 通讯联系人。

1990年10月4日收

实验点增多时, Boltzmann 曲线的斜率随激发电位连续变化^[15]。

3. 气体温度测量

由分子转动光谱求得的温度大致等于气体温度 T_{gas} ^[16,17]。本工作采用 OH 带 $^2\Sigma \sim ^2\Pi$ (0, 0) 的 R_2 支链的六条转动光谱线作为气体温度的测温谱线, 有关物理参数见文献^[16], 具体方法与激发温度的测量相同。

三、结果与讨论

1. 乙醇对激发温度和气体温度的影响

观察了乙醇对 ICP 的 $T_{exc}(H)$ 、 $T_{exc}(L)$ 及 T_{gas} 的影响, 结果见图 1。可以看到: (1) $T_{exc}(H)$ 随乙醇浓度增大而连续减小, 从水溶液时的 9200K 减小到 95% (V/V) 乙醇溶液时的 7200K。这与“硬线”强度随乙醇浓度的变化趋势^[9]是一致的。(2) 与“软线”的行为^[9]相类似, $T_{exc}(L)$ 在 20% (V/V) 乙醇浓度处有一极小值。与 $T_{exc}(H)$ 相比, $T_{exc}(L)$ 受乙醇的影响要小得多。(3) T_{gas} 随乙醇浓度的变化与 $T_{exc}(L)$ 基本一致, 两者数值也比较接近。

已有研究^[13,14]证明, 在正常分析区域 $T_{exc}(H)$ 与分析物和氩电离温度接近, 可以看作是 LTE 温度, 即近似地有:

$$T_{exc}(H) \approx T_{ion} \approx T_e \quad (1)$$

其中 T_{ion} 和 T_e 分别表示电离温度和电子温度。因此可以把 ICP 作为一个双温体系来考察。在这种体系中电子和气体分子各自都处于 LTE 状态, 但两者之间是热力学不平衡的, 电子温度高于气体温度, 两者相对之差^[18,19]

$$\frac{T_e - T_{gas}}{T_e} = \frac{M}{4m} \frac{(\bar{l}eF)^2}{\left(\frac{3}{2} k T_e\right)^2} \quad (2)$$

标志体系对局部热平衡状态的偏离程度。式中 $(\bar{l}eF)$ 是电子在场强为 F 的平均自由程 \bar{l} 上获得的能量, k 是 Boltzmann 常数, $3/2kT_e$ 是

电子平动能, M 和 m 分别是分子和电子的质量。根据方程 (1) 的假设, 以 $T_{exc}(H)$ 代替 (2) 式中的 T_e , 则由图 1 给出的 $T_{exc}(H)$ 及 T_{gas} 值即得到图 2。可以看到 ICP 对 LTE 状态的偏离程度在 10% (V/V) 乙醇浓度时达到最大, 以后随乙醇浓度的增大而逐步减小。

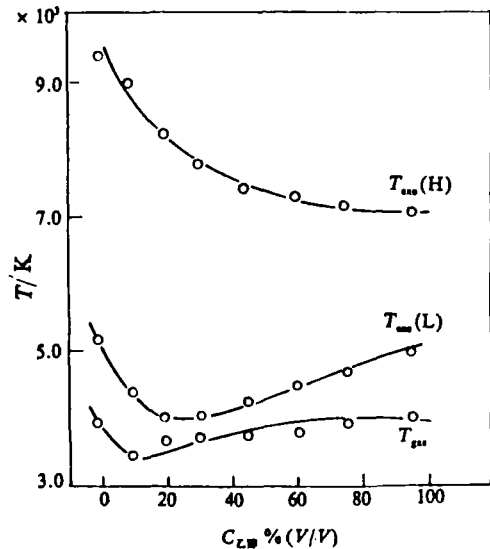


图 1 乙醇对 ICP 激发温度和气体温度的影响

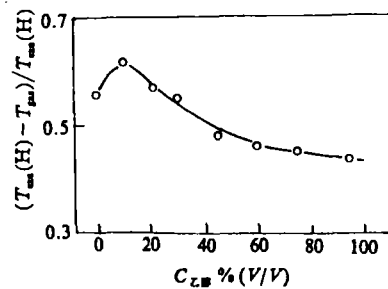


图 2 乙醇对 ICP 偏离局部热平衡程度的影响

2. 乙醇对离子线与原子线强度比的影响

选择电离电位相差较大的 Tm、Yb、Mg、Fe 和 Cd 五个元素, 观察了乙醇浓度对其离子线与原子线强度比 I^+/I 的影响, 结果见图 3, 谱线波长及有关数据列于表 2。可以看到, 对于具有中低电离电位的 Tm、Yb、Mg 和 Fe, 其 I^+/I 在乙醇浓度为 10% (V/V)

左右时有一极大值, 其变化趋势与 $(T_{\text{exc}}(\text{H}) - T_{\text{gas}})/T_{\text{exc}}(\text{H})$ 相似; 对于具有较高电离电位的 Cd, 其 I^+/I 则随乙醇浓度增大而单调减小。应当指出, 每对谱线都有相近的激发电位, 所以 I^+/I 的变化实际上反映了乙醇对分析物在 ICP 中的电离过程的影响。

表 2 若干元素的离子线和原子线对的波长及有关数据

元素	λ/nm	E_a/eV	E_i/eV	$gA \times 10^8/\text{s}^{-1}$
Tm	I 371.792	3.33	6.2	
Tm	II 366.808	3.37		
Yb	I 346.437	3.58	6.22	$9.4^* [20]$
Yb	II 347.631	3.57		$5.3^* [20]$
Mg	I 285.213	4.34	7.64	$13.65^* [21]$
Mg	II 280.270	4.42		$4.76^* [21]$
Fe	I 301.898	5.06	7.87	
Fe	II 292.659	5.22		
Cd	I 228.802	5.41	8.99	$15.79^* [22]$
Cd	II 226.502	5.47		$5.88^* [22]$

*用于电子数密度估计 (见下节)。

3. 电子数密度估计

在局部热平衡条件下, 可以由 Saha-Eggert 方法求得电子数密度^[23]。这里我们以 $T_{\text{exc}}(\text{H})$ 作为 LTE 温度、用图 3 中 Yb、Mg 和 Cd 的强度比 I^+/I 数据计算不同乙醇浓度时 ICP 的电子数密度, 结果在图 4 中给出。可以看到: (1) 尽管 Yb、Mg 和 Cd 的电离电位相差挺大, 其 I^+/I 随乙醇浓度的变化趋势也不一样, 但计算所得电子数密度则应当认为是相近的。(2) 乙醇浓度小于 50% (V/V) 时, 电子数密度随乙醇浓度增大而迅速减小; 乙醇浓度大于 50% (V/V) 以后, 电子数密度则变化不大。我们^[4]曾根据乙醇对 ICP 连续辐射强度的影响定性考察电子数密度随乙醇浓度的变化, 结果与图 4 一致。(3) 电子数密度有 $10^{15} \sim 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 的数量级, 与在相近条件下用 H_β Stark 变宽法测量结果

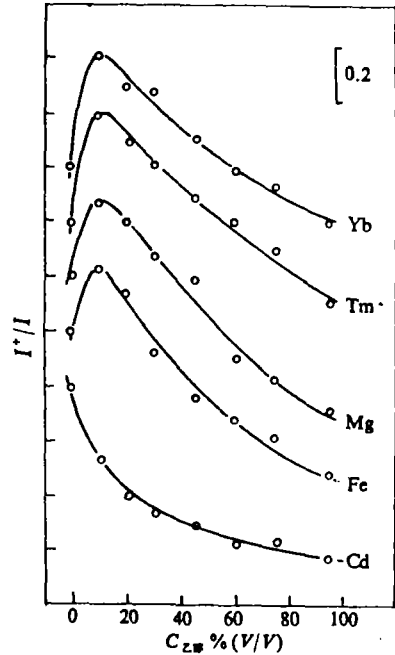


图 3 乙醇对离子线与原子线强度比 I^+/I 的影响

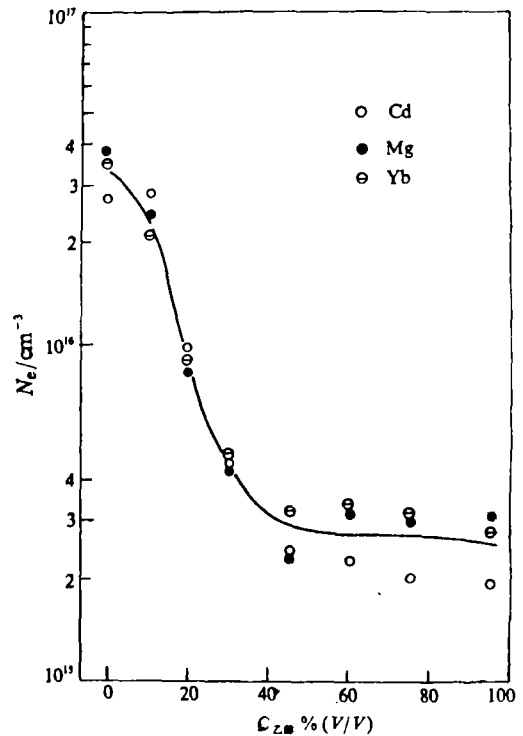


图 4 乙醇浓度对 ICP 电子数密度的影响

是相近的^[2,24], 说明把 $T_{\text{exc}}(\text{H})$ 作为 LTE 温度来考察分析物在 ICP 中的电离—激发过程是合适的。

4. “有机 ICP” 的扩张效应

正如王小如^[25] 观察到的那样, 从外观上看, 由于乙醇导入, 等离子体炬外径有所增大, 炬焰增长。二甲苯和 MIBK 导入时也观察到类似现象。我们称之为“有机 ICP”的扩张效应, 并可从等离子体的磁箍缩效应得到理解。等离子体中电子的定向运动产生等离子体电流, 电流的自磁场产生一个指向轴心的洛伦兹力, 力的大小与等离子体电流成正比关系^[26]。有机溶剂导致电子数密度减小, 等离子体电流相应减小, 引起磁箍缩力减小, 等离子体就要扩张, 在较大的半径下达到新的箍缩平衡。

图 5 是在 Baird PS-III 型 ICP 光谱仪上获得的 Yb(II) 328.9nm 强度的横向分布, 曲线 1 和 2 分别为 80%(V/V) 乙醇溶液和水溶液时的情况。曲线 1 基本上服从洛伦兹分布, 而曲线 2 可用高斯函数描述。很显然,

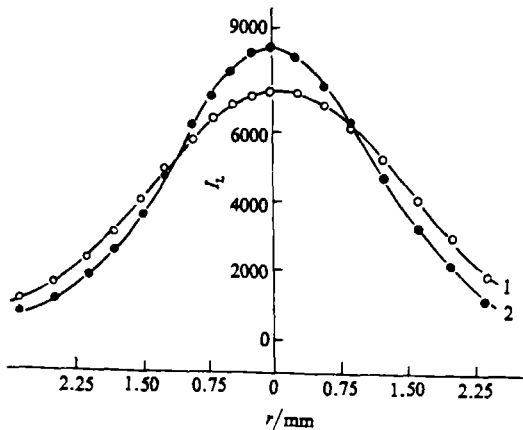


图 5 Yb(II) 328.9nm 强度的横向分布曲线

工作参数: Baird PS-3 型 ICP 光谱仪 (27.12 M Hz), 入射功率 1.7kW, 载气流量 0.80L/min, 观察高度为线圈之上 18mm。80%(V/V) 乙醇溶液 (1) 和水溶液 (2) 导入 ICP 时 Yb(II) 328.9nm 强度的横向分布。

后者比前者更锐: 在轴心处, 曲线 1 比曲线 2 大 17%, 随横向距离增大, 曲线 1 较快地减小, 在离轴心 1mm 处与曲线 2 相交, 以后则位于曲线 2 之下。这些结果显然不能用 ICP 激发温度的变化来解释, 可能的原因是乙醇进入 ICP 改变了分析物在等离子体中的空间分布, 导致分析物更大程度的径向扩散, 而这种更大程度的径向扩散正是源于“有机 ICP”的扩张效应。

5. “有机 ICP” 中易电离元素的基体效应

图 6 给出了不同乙醇浓度时 Na 对 Yb(I) 346.437nm ($E_q=3.58\text{eV}$) 与 Yb(II) 347.631nm ($E_q=3.57\text{eV}$) 强度比 I/I^+ 的影响。可以看到, 水溶液时, I/I^+ 随 Na 浓度增大而略有减小, 减小程度小于 10%。但当乙醇导入 ICP 时, Na 对 I/I^+ 则有增强作用, 增强程度随 Na 和乙醇浓度的增大而增大, 80%(V/V) 乙醇溶液中含 10mg/ml NaCl 时, I/I^+ 增大达 27%。对钾也观察到类似结果。

因为 Yb(I) 和 Yb(II) 激发电位相近, 因此可以从电离平衡移动的角度来部分地解释 K、Na 对 Yb I/I^+ 的影响。首先用 Boumans 等^[27] 的方法来估计 Na 完全电离对电子数密度的贡献, NaCl 浓度为 10mg/ml 时的估计结果 $N_e(\text{Na})$ 连同没有基体 Na 时的电子数密度 $N_e(\text{ICP})$ (取自图 4) 都在图 7 中给出。可以看到, 水溶液时 $N_e(\text{ICP})$ 很大, 来自 Na 电离的 $N_e(\text{Na})$ 可以忽略; 随乙醇浓度增大, $N_e(\text{ICP})$ 迅速减小, 而 $N_e(\text{Na})$ 由于基体进样速率的增大而逐渐增大, 当乙醇浓度大于 75%(V/V) 以后, 两者趋于接近, 这时大量 Na 电离会使总电子数密度显著增大, 从而对分析物电离产生抑制作用, 导致 I/I^+ 增大。

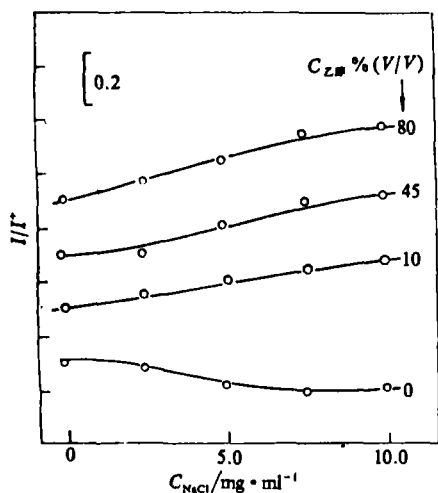


图6 不同乙醇浓度时 Na 对 Yb 原子线
与离子线强度比的影响

Yb (I) 346.437nm; E_q 为 3.58eV

Yb (II) 347.631nm; E_q 为 3.57eV

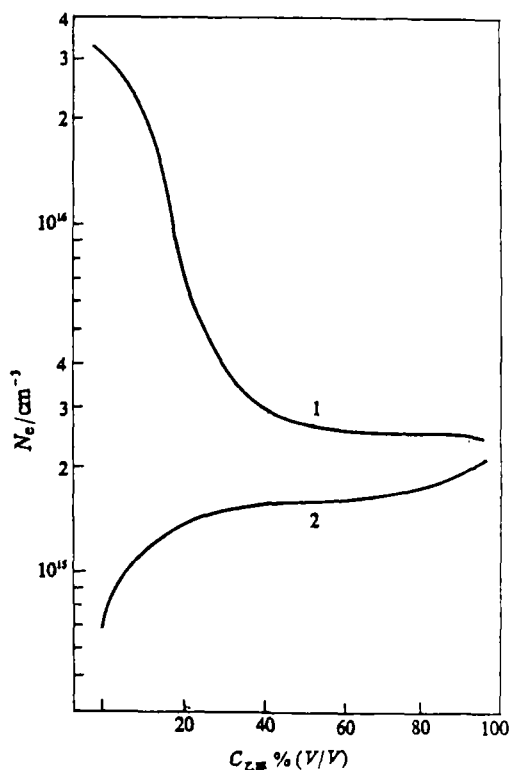


图7 基体 Na 电离对 ICP 电子数密度的贡献

1— $N_e(\text{ICP})$, 2— $N_e(\text{Na})$.

参 考 文 献

- 1 杨金夫, 曾宪津, 黄本立. 分析化学, 1991, 19: 490.
- 2 Blades M W and Caughlin B L. *Spectrochim. Acta*, 1985, 40B: 479.
- 3 Kreuning G and Maessen F J M J. *Spectrochim. Acta*, 1989, 44B: 367.
- 4 杨金夫, 曾宪津, 黄本立. 分析化学, 1990, 18: 25.
- 5 Boumans P W J M and LuxSteiner M Ch. *Spectrochim. Acta*, 1982, 37B: 97.
- 6 Boorn A W and Browner R F. *Anal. Chem.*, 1982, 54: 1402.
- 7 HUANG Benli. *Spectrochim. Acta*, 1983, 38B: 81.
- 8 王小如, 黄本立, 孙雅茹, 刘春兰. 分析化学, 1983, 11: 1.
- 9 YANG Jinfu, HUANG Benli and ZENG Xianjin. *Proceedings of Third Beijing Conference and Exhibition on Instrumental Analysis*, 1989, C27: 27.
- 10 Long L and Bolton J S. *Spectrochim. Acta*, 1987, 42B: 581.
- 11 杨金夫, 黄本立, 裴瀛丽. 分析化学, 1988, 16: 198.
- 12 Fuhr J R, Martin G A, Weise W L and Younger S M. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1981, 10(2): 305.
- 13 Alder J F, Bombelka R M and Krikbright G F. *Spectrochim. Acta*, 1980, 35B: 163.
- 14 Furuta N. *Spectrochim. Acta*, 1985, 40B: 1013.
- 15 Kornblum G R and Smeyers-Verbeke J. *Spectrochim. Acta*, 1982, 37B: 83.
- 16 Kornblum G R and deGalan L. *Spectrochim. Acta*, 1974, 29B: 249.
- 17 Kaeguchi H, Ito T and Mizuike A. *Spectrochim. Acta*, 1981, 36B: 615.
- 18 Kornblum G R and deGalan L. *Spectrochim. Acta*, 1977, 32B: 71.
- 19 B. 格罗斯著. 过增元, 傅维标译. 等离子体技术. 北京: 科学出版社, 1980, 40.

- 20 Corliss C H, Bozman W R. Experimental Transition Probabilities for Spectral Lines of Seventy Elements. National Bureau of Standards Monograph 53. United States Department of Commerce. Washington. D. C. 1962.
- 21 Andersen T, Desesquelles J, Jessen K A and Sorensen G. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, 1970, 10: 1143.
- 22 Andersen T and Sorensen G. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, 1973, 13: 369.
- 23 Kalnicky D J, Fassel V A and Kniseley R N. *Appl. Spectrosc.*, 1977, 31: 137.
- 24 Uchida H, Tanabe T, Nojori Y, Hawaguchi H and Fuwa K. *Spectrochim Acta*, 1981, 36B: 711.
- 25 王小如, 硕士论文. 长春: 中国科学院长春应用化学研究所, 1981年.
- 26 Chakraborty B. Principles of Plasma Mechanics. New Delhi: Wiley Eastern Limited, 1978, page: 155.
- 27 Boumans P W J M and Deboer F J. *Spectrochim. Acta*, 1977, 32B: 365.

A STUDY ON ARGON INDUCTIVELY COUPLED PLASMA WITH INTRODUCTION OF ETHANOL SOLUTION II

—EFFECTS OF ETHANOL ON ICP EXCITATION CHARACTERISTICS

YANG Jinfu and ZENG Xianjin

Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, 130022 Changchun

HUANG Benli

Chemistry Department, Xiamen University, 361005 Xiamen

Abstract The effects of ethanol on Ar ICP excitation characteristics have been studied. (1) The excitation temperature, $T_{exc}(H)$, derived from higher level Fe(I) lines, and the electron number density decreases steadily with the increase of the ethanol concentration in solution from 0 to 95% (V/V) while the gas temperature and the excitation temperature, $T_{exc}(L)$, derived from lower level Fe(I) lines, are much less affected. (2) The decrease of the electron number density produces a less plasma current and hence a less pinch pressure, which results in the expansion effect of an "organic ICP", along with a larger radial diffusion of analyte species in the plasma. (3) For a ethanol solution, the matrices of Na and K enhance the intensity ratio of an atomic line to anionic line and the content of the enhancement increases with the ethanol and matrix concentrations.

Keywords The gas temperature, The excitation temperature, The electron number density

(Received Oct. 4, 1990)

YANG Jinfu was born in 1962. He received his bachelor degree in chemical engineering from Zhejiang Institute of Technology in 1983, and his Ph.D. degree from Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences in 1988. He is a member of Chinese Chemical Society and Chinese Spectroscopy Society. His current research interests include the development of chemometric techniques for correction of interferences in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, which is financially supported by the National Natural Science Foundation of China and Bureau of Mathematics, Physics & Chemistry, Chinese Academy of Sciences.

