

乙醇溶液的电感耦合等离子体发射光谱研究

I. 乙醇对稀土元素谱线强度的影响

杨金夫* 曾宪津

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

黄本立

(厦门大学化学系)

以稀土元素为主要对象,研究乙醇导入 ICP 对谱线强度的影响。结果表明,随乙醇浓度增大,经溶液进炬速率校正后的稀土元素离子线强度(校正强度)单调减小;原子线的校正强度则在乙醇浓度为 20vol% 时出现最小值。乙醇对谱线校正强度的影响程度与谱线激发电位呈线性关系。据此,确定了稀土元素 38 条未分类谱线的电离态,估算了它们的激发电位。

关键词: 稀土, 等离子体光谱, 谱线强度, 乙醇

在稀土元素的电感耦合等离子体发射光谱分析中,人们曾用乙醇溶液预去溶进样方式来提高进样效率⁽¹⁾,使稀土元素的检出限下降一个数量级左右;同时发现乙醇进入等离子体对谱线强度有抑制作用。与水溶液相比,乙醇可显著改变雾化特性和 ICP 的放电特性^(2~4),从而影响谱线强度。本工作以稀土元素及铁、镁、镉为对象,研究乙醇对谱线强度的影响以及这些影响与元素和谱线性质的关系;确定稀土元素未分类谱线的电离态,并估计它们的激发电位。

1 实验部分

采用 Plasma Therm ICP-5000 型 ICP 光源(40.68 MHz), Fassel 型炬管,将 Meinhard TR-30-A3 型玻璃同心雾化器与双层圆筒雾室联用。工作条件如下:入射功率 1.7 kW,载气流量 0.5 L/min,观察高度为线圈以上 19 mm,冷却气流量 18 L/min,辅助气流量 1.4 L/min。PGS-2 型二米平面光栅摄谱仪,光栅刻线 651 条/mm,线色散率倒数 0.74 nm/mm。ICP 以 1:1 成象于狭缝上。

试验所用试液用光谱纯或优级纯试剂配制。试验元素及谱线波长列于表 1。

2 结果与讨论

2.1 谱线强度影响因素分析

谱线强度与溶液雾化过程及分析物在等离子体中的过程有关。离子线强度可表示为

$$I = nAh\nu(g/z)\exp(-E_q/kT) \quad (1)$$

式中 n 为离子数密度, A 为跃迁几率, h 为 Planck 常数, ν 为辐射频率, g 是统计加权, z 是配分函数, E_q 是激发电位, k 是 Boltzmann 常数, T 是局部热平衡温度。设分析

* 通讯联系人

元素在等离子体中的总粒子数密度 n_t (即原子数密度与离子数密度之和)与溶液进炬速率 Q_p (即单位时间内进入ICP的溶液量)成正比,则有

$$n = \alpha n_t = \alpha \beta Q_p \quad (2)$$

式中 α 是电离度, β 是与蒸发、原子化过程有关的常数。把(2)代入(1)式得到:

$$I = Q_p \alpha \beta A h \nu (g/z) \exp(-E_q/kT) \quad (3)$$

$$\text{设} \quad K = (g/z) A h \nu \quad (4)$$

$$f = \alpha \beta \exp(-E_q/kT) \quad (5)$$

$$\text{则(3)式可简化为} \quad I = K f Q_p \quad (6)$$

式中 K 取决于谱线性质,称光谱因子; f 与等离子体过程有关,称等离子体因子。对于原子线,把(2)、(3)、(5)式中的 α 换成 $(1-\alpha)$,即可得到形式上与(6)式相同的强度表达式。可见,溶液进炬速率和等离子体因子是乙醇影响谱线强度的两个方面,影响程度又与谱线性质有关。

表1 试验元素的电离电位及谱线激发电位

元素	电离电位 (eV)	谱线波长 (nm)	激发电位 (eV)	元素	电离电位 (eV)	谱线波长 (nm)	激发电位 (eV)
La	5.61	402.588(II)	3.40	Cd	8.99	228.802(I)	5.41
						226.502(II)	5.47
Sm	5.60	447.088(I)	3.05	Yb	6.22	346.437(I)	3.58
		323.964(II)	4.31			347.631(II)*	3.57
Dy	6.20	421.809(I)	3.60			303.111(II)	4.09
		343.437(II)				297.056(II)	4.17
Gd	6.16	333.213(II)	4.78			345.407(II)	6.90
						347.884(II)	7.31
Ho		405.393(I)	3.60	Y	6.51	310.789(II)	8.95
		422.056(II)				404.763(I)	3.06
Er		311.242(II)	3.80			347.775(II)*	3.41
						366.849(II)	6.90
Tm	6.20	371.792(I)	3.33			308.686(II)	7.26
		366.808(II)	3.37			312.993(II)	7.37
Lu	6.15	331.212(I)	3.74	Fe	7.87	301.763(I)	4.22
		296.982(II)	5.63			301.898(I)	5.60
Mg	7.64	285.213(I)	4.34			303.015(I)	6.52
			4.42			301.145(I)	6.87
			4.42			328.026(I)	7.08
		280.270(II)	4.42			2.659(II)	5.22

* 分别是图1、图3中铈和钇的离子线

2.2 乙醇对稀土元素谱线强度的影响

以7条原子线和10条离子线为代表,观察乙醇对稀土元素谱线强度的影响。结果见图1。图中 I_N 是归一化强度,即乙醇存在时的强度与无乙醇时的强度比。 I_N 能直观地反映乙醇对谱线强度的影响程度。图中强度变化比较复杂,没有明显的规律性,只能大致地看到:对于同一元素,乙醇对原子线强度的影响比离子线大;多数情况下,谱线强度在乙醇浓度为10 vol%时有极小值。

为探求乙醇对谱线强度的影响规律,进一步考察经 Q_p 校正后的谱线强度 I_C (简称校正强度)随乙醇浓度的变化。由(5)式得

$$I_C = I / Q_p = K f \quad (7)$$

为获得 I_C ,测定了不同乙醇浓度时的溶液进炬速率,结果见图2。图中还给出了乙醇对溶液

提升率的影响。可以看到，溶液提升率在乙醇浓度为 50 vol% 时有极小值，而溶液进炬速率则随乙醇浓度增大而增大。这与文献⁽³⁻⁵⁾的结果一致。把不同乙醇浓度时的 I 和 Q_p 代入(7)式即得到相应的 I_C ，结果见图 3。图中 I_{NC} 为归一化校正强度，即乙醇存在时的校正强度与无乙醇时的校正强度之比。从图 3 可清楚地看到，与水溶液相比稀土元素原子线和离子线的 I_C 均由于乙醇导入 ICP 而减小。另外，随乙醇浓度增大，原子线的 I_C 首先迅速减小，在 20 vol% 乙醇浓度处达最小值后又有所增大；而离子线 I_C 则单调减小。可利用原子线和离子线 I_C 这种不同变化规律来判别稀土元素光谱线的电离态。

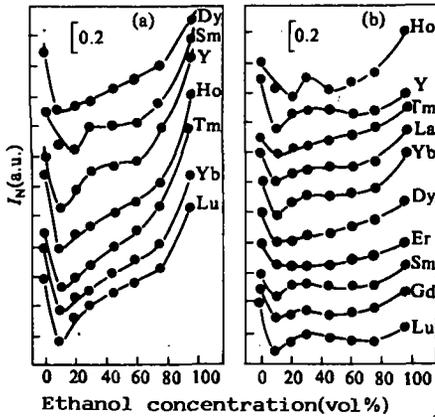


图 1 乙醇对稀土元素原子线(a)和离子线(b)归一化强度(I_N)的影响

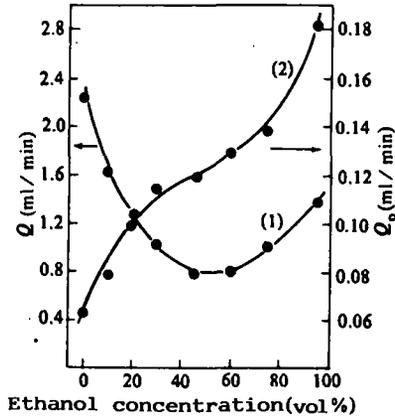


图 2 乙醇对溶液提升率(1)和进炬速率(2)的影响

稀土元素的电离电位都较低。为考察上述结果是否具有普遍性，进一步考察了乙醇对镁、铁和镉谱线强度的影响。结果表明，这些元素的离子线及铁、镁原子线的 I_C 随乙醇浓度的变化分别与稀土元素离子线和原子线一致，唯有镉原子线的行为较为特殊，表现出离子线的性质。值得注意的是，本工作观察的镉原子线和所有离子线恰好都属 Boumans⁽⁶⁾ 划归的“硬线”一类谱线，而稀土元素及镁、铁的原子线则同属“软线”类。

2.3 乙醇对谱线强度的影响与激发电位的关系

同一元素而激发电位不同的谱线，乙醇对其谱线强度的影响是不同的。图 4 给出了对 5 条镱离子线和 5 条铁原子线强度的观察结果。由图可见，将乙醇导入 ICP 时，谱线的激发电位越高，其 I_C 减小程度越大；铁原子线 I_C 极小值所对应的乙醇浓度亦有所增高。这表明乙醇进入 ICP 导致激发温度降低。

根据归一化校正强度的定义,由(5)、(7)式可以得到:

$$I_{NC} = \frac{(I_C)_{ct}}{(I_C)_{aq}} = \frac{(\alpha\beta)_{ct}}{(\alpha\beta)_{aq}} \cdot \exp\left[-\frac{E_q}{k}\left(\frac{1}{T_{ct}} - \frac{1}{T_{aq}}\right)\right] \quad (8)$$

将上式中的指数项按幂级数展开，略去其中的高次项可得:

$$I_{NC} = \frac{(\alpha\beta)_{ct}}{(\alpha\beta)_{aq}} \left[1 - \frac{1}{k}\left(\frac{1}{T_{ct}} - \frac{1}{T_{aq}}\right) \cdot E_q\right] \quad (9)$$

令 $a = \frac{(\alpha\beta)_{ct}}{(\alpha\beta)_{aq}}$, $b = \frac{(\alpha\beta)_{ct}}{(\alpha\beta)_{aq}} \cdot \left[\frac{1}{k}\left(\frac{1}{T_{ct}} - \frac{1}{T_{aq}}\right)\right]$, 则 $I_{NC} = a - bE_q$

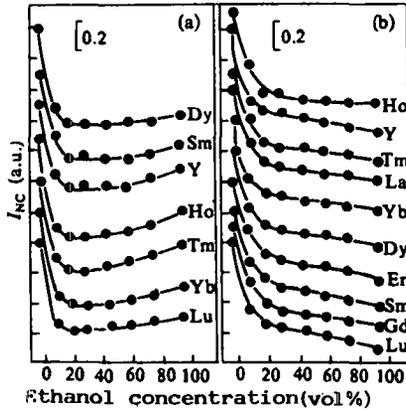


图3 乙醇对稀土元素原子线(a)和离子线(b)归一化校正强度(I_{NC})的影响

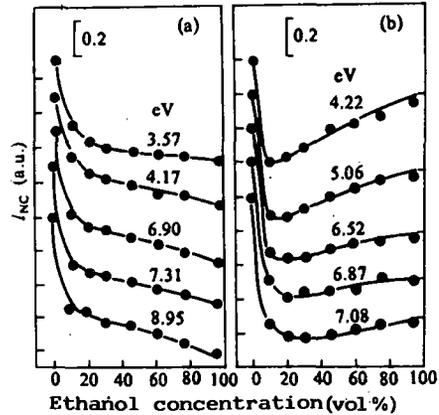


图4 乙醇对不同激发电位的镱离子线(a)和铁原子线(b)归一化校正强度的影响

式中 a 、 b 与被分析物在等离子体中的过程有关。对于原子线,可用相同步骤得到类似的线性关系式。图 5 给出了乙醇浓度为 95 vol% 时, 镱、钇离子线及铁原子线 I_{NC} 与激发电位(E_q)的线性关系。相关系数分别为 0.997、0.93 和 0.999。由镱、钇离子线 $I_{NC} \sim E_q$ 直线的残余标准差求得 a 、 b 的平均值分别为 0.628 和 0.0661, 代入 (10) 式可得到:

$$E_q = 9.50 - 15.13 I_{NC} \quad (11)$$

由式(11)计算了 8 个稀土元素离子线的激发电位,结果列于表 2。计算值与真值的相对误差在 10% 以内。这表明, 稀土元素离子线有相同的 $I_{NC} \sim E_q$ 回归曲线,可以用式(11)来估计稀土元素离子线的激发电位。

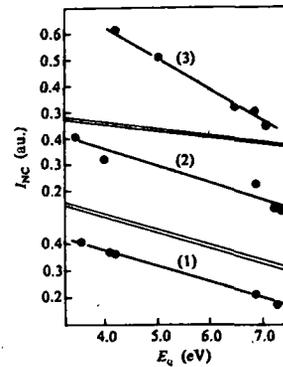


图5 I_{NC} 与 E_q 的关系
(1)镱离子线; (2)钇离子线; (3)铁原子线

表2 稀土元素离子线的激发电位

元素	谱线波长 (nm)	激发电位(eV)		相对误差 (%)	元素	谱线波长 (nm)	激发电位(eV)		相对误差 (%)
		计算值	真值				计算值	真值	
La	402.588(II)	3.52	3.40	3.5	Tm	366.808(II)	3.27	3.37	-3.3
Sm	323.964(II)	3.98	4.31	-7.7	Ho	422.056(II)	3.18		
Gd	333.213(II)	4.39	4.78	-8.2	Er	331.242(II)	4.18	3.80	10
Dy	343.437(II)	3.81	3.60	7.2	Lu	296.982(II)	5.25	5.63	-6.7

2.4 稀土元素未分类谱线电离态的确定及激发电位的估算

稀土元素的不少谱线尚未确定其电离态^(7,8),为此试验观察了乙醇浓度对 6 个稀土元素的 38 条谱线强度的影响。根据谱线校正强度(I_C)随乙醇浓度的变化趋势, 确定它们都是离

子线; 用式(11)估算了它们的激发电位, 结果列于表 3。

表 3 一些稀土元素谱线电离态的判别结果及激发电位的估算值

元 素	波长 (nm)	电离态	激发电位 (eV)	元 素	波长 (nm)	电离态	激发电位 (eV)
Ho	308.436	II	4.22	Tm	323.151	II	4.25
	311.850	II	4.46		324.586	II	2.89
	320.176	II	5.13		325.134	II	6.17
	323.690	II	2.96		325.164	II	4.40
	323.740	II	3.46		326.410	II	3.39
Gd	300.357	II	5.23	Tb	330.693	II	4.37
	301.220	II	4.98		295.621	II	4.55
	302.898	II	4.75		302.029	II	4.82
	304.034	II	5.07		302.733	II	3.86
	305.357	II	4.67		303.160	II	4.14
Dy	326.823	II	3.10	Er	318.725	II	2.95
	328.158	II	4.67		296.876	II	3.07
	328.225	II	4.33		303.131	II	3.74
	302.616	II	3.15		327.770	II	3.46
	303.829	II	4.79		327.822	II	3.72
	310.975	II	4.81	327.933	II	4.25	
	334.100	II	4.99	328.618	II	3.36	
	341.963	II	4.31	330.558	II	4.13	
	343.932	II	4.63	373.817	II	3.72	

3 结语

研究表明乙醇导入 ICP 后, 对 I_C 将产生抑制作用, 抑制程度与谱线激发电位呈线性关系。 I_C 随乙醇浓度的变化趋势与元素的电离电位和谱线的电离态有关。对于稀土元素, 离子线的 I_C 随乙醇浓度增大而减小, 而原子的 I_C 则在乙醇浓度为 20 vol% 时达最小值。据此, 可以确定稀土元素谱线的电离态, 并可估算其激发电位。

参考文献

- 1 杨金夫, 黄本立, 裴蔼丽. 分析化学, 1988, 16: 198.
- 2 伊藤哲雅, 河口広司, 水池敦. 分析化学(日), 1979, 29: 648.
- 3 王小如, 黄本立, 孙雅茹, 刘春兰. 分析化学, 1983, 11: 1.
- 4 Huang Benli. Spectrochim. Acta, 1983, 38(B): 81.
- 5 黄本立, 裴蔼丽, 王俊德. 物理学报, 1966, 22: 733.
- 6 Boumans P W J M. Invited Lecture Presented at the 25th Canadian Spectroscopy Symposium, Mont Cabriel: September, 1978.
- 7 Norriss J A. Wavelength Table of Rare Earth Elements and Associated Elements Including Zirconium, Thorium, Hafnium, Rhenium and Tellurium, Publication of ORNL-2774, Oak Ridge National Laboratory operated by Union Carbide Corporation for the U. S. Atomic Energy Commission.
- 8 Massachusetts Institute of Technology. Wavelength Tables. Cambridge, Massachusetts, and London, England: The M. I. T. Press, 1969.

(1990 年 10 月 4 日收稿)