

# 悬浮液雾化进样感耦等离子体基本参数研究 ——Ⅱ等离子体电子密度测定

汪正<sup>1,2</sup>, 邱德仁<sup>2</sup>, 陶光仪<sup>1</sup>, 杨芑原<sup>2\*</sup>

1. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050
2. 复旦大学化学系, 上海 200433

**摘要** 研究了悬浮液雾化进样感耦等离子体原子发射光谱基本参数-等离子体电子密度的测定。实验使用 Stark 效应常用的谱线  $H_\beta$  线来计算等离子体电子密度。测定结果表明悬浮液雾化进样同水溶液雾化进样感耦等离子体原子发射光谱时等离子体电子密度没有发生显著的变化, 数值基本上为  $10^{15}$  数量级。固含量高达 10%  $TiO_2$  悬浮液雾化进样等离子体原子发射光谱, 电子密度测定结果仅有微小的降低。高固含量悬浮液雾化进样等离子体原子发射光谱没有显著地影响等离子体电子密度, 有助于使用高固含量悬浮液雾化进样等离子体原子发射光谱来进行痕量元素分析测定。

**关键词** 悬浮液进样; 感耦等离子体光谱; 等离子体电子密度

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)05-1402-03

## 引言

电子密度(浓度)是等离子体的基本参数之一, 它与等离子体的组成和温度有关。电子密度测量是等离子体诊断的重要内容之一, 常用方法有 Saha 法和 Stark 宽度法等。

对于溶液雾化进样感耦等离子体原子发射光谱基本参数-等离子体电子密度研究报道较多, 研究也比较成熟<sup>[1, 2]</sup>。最近 Torres 等<sup>[3]</sup>还使用 Stark 宽度法模拟诊断微波放电时电子密度。Yang 等<sup>[4, 5]</sup>曾对等离子体模型和计算机模拟计算电感耦合等离子体放电行为作过专门的综述, 并就数学模拟和实验 ICP 中基本参数如电子密度、电子温度进行了比较。李义久等<sup>[6]</sup>对小功率空气-氩气混合气冷却 ICP 中电子密度进行过测定。悬浮液进样等离子体光谱/质谱运用于环境、地质、陶瓷材料等成分分析已取得了较大的进展<sup>[7, 8]</sup>。针对悬浮液进样模式, 粒子在等离子体蒸发、原子化等行为等却鲜有报道, 而电子密度参数等起着决定性的作用。Sparkes 等<sup>[9]</sup>使用电子密度参数解释悬浮液进样直流等离子体(DCP)及添加易电离元素到悬浮液基体引起的基体效应相关现象和等离子体基本参数变化。而悬浮液雾化进样电感耦合等离子体时等离子体温度和电子密度的测定和研究至今尚未见有关文献报道。本文将研究等离子体电子密度的测定, 并解释悬浮

液雾化进样等离子体光谱分析的相关现象。

## 1 电子密度测量原理

Saha 法适用于测量局部热平衡体系中的电子密度<sup>[10]</sup>。谱线强度比和温度都可由光谱法实验测得, 通过如下公式计算出电子密度。

$$n_{\text{电子}} = 4.83 \times 10^{15} \left( \frac{I_{\text{原}}}{I_{\text{离}}} \right) \left( \frac{gA}{\lambda} \right)_{\text{离}} \left( \frac{\lambda}{gA} \right)_{\text{原}} T^{3/2} 10^{\frac{-5.040(V+E_{\text{离}}-E_{\text{原}})}{T}}$$

Stark 法通过谱线的 Stark 展宽效应测量谱线轮廓的半宽度来计算电子密度<sup>[10]</sup>, 无需经过温度测量, 因此准确度较 Saha 法好。Stark 法可用于测量非 LTE 体系的电子密度, 因此用于 ICP 光源的诊断。测量 Stark 效应常用的谱线是  $H_\beta$  线, 它是氢光谱 Balmer 系的第二条谱线, 波长 486.1 nm。采用此法的优点是: 有较可靠的数据可用; 较少受到干扰; 轮廓有足够的展宽及强度, 便于测量。

采用  $H_\beta$  线测量时, 光源中须加入 1% 的氢。对于 ICP, 可混于冷却气或载气中。由于氢是分子气体, 电阻率与热导率与氩不同, 耦合状况发生改变, 因此加入氢会使炬焰外观和放电特性有所改变, 这是  $H_\beta$  线法的缺点。

收稿日期: 2008-01-28, 修订日期: 2008-05-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(20705036)和中国科学院上海硅酸盐所科技创新项目(SCX0626)资助

作者简介: 汪正, 1975年生, 中国科学院上海硅酸盐研究所副研究员 e-mail: wangzheng@mail.sic.ac.cn

\* 通讯联系人 e-mail: pyyang@fudan.edu.cn

## 2 实验部分

### 2.1 仪器及操作条件

Vista Axial CCD 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 Varian 公司), 高频发生器 40.68 MHz。样品进样系统采用 Babington 改进型 V 型槽雾化器和 Sturman-Masters 型气旋式雾化室。仪器工作参数为: 功率 1.2 kW, 雾化气流速 0.65 L·min<sup>-1</sup>, 样品提取率 0.80 mL·min<sup>-1</sup>。实验中载气采用 99% Ar 和 1% H 混合气。

### 2.2 水溶液和悬浮液制备及雾化进样分析测定

水溶液制备: Ti 标准水溶液 20 μg·mL<sup>-1</sup> 由标准水溶液 1 000 μg·mL<sup>-1</sup> 储备液(上海计量测试院)配制而得。

TiO<sub>2</sub> 悬浮液制备如下: 各称取 1, 5, 10 g 二氧化钛粉末(平均粒度小于 1 μm)于聚乙烯容量瓶中, 加入分散剂 NH<sub>4</sub>PAA(Aldrich Chemical Co., USA)使用 HCl 或 NH<sub>3</sub> 水调节 pH 至 10, 并用水定容至 100 mL(0.5 wt% NH<sub>4</sub>PAA)。

B<sub>1</sub>C 悬浮液制备如下: 称取 1 g B<sub>1</sub>C(平均粒度为 0.52 μm), 用水定容至 100 mL。

分析测定: 水溶液或悬浮液(置于超声振荡器分散 15~30 min 后)由蠕动泵经雾化器和雾化室引入等离子体中, CCD 固体检测器检测分析线的强度。

## 3 实验结果和讨论

### 3.1 电子密度的计算

电子密度  $n_e$  可通过测量  $H\beta$  线在 486.133 nm 处 Stark

半宽度  $\Delta\lambda S_{1/2}$  来计算获得。也就是说可以先从固体阵列检测器上, 测绘  $H\beta$  线及其邻近检测点的强度。通过测绘  $H\beta$  线轮廓, 测得  $H\beta$  线强度, 再测得短波侧、长波侧的半强度处波长, 得到  $\Delta\lambda$ , 计算  $n_e$  电子。

具体计算如下。

Stark 展宽以 10<sup>-9</sup> m(nm) 为单位电子密度按如下计算公式<sup>[11]</sup>

$$n_{\text{电子}} = (C_0 + C_1 \lg \Delta\lambda) \Delta\lambda^{3/2} 10^{13}$$

$$\text{系数 } C_0 = 36.57; C_1 = -1.72$$

实验中选择仪器的  $H\beta$  线 486.133 nm 的短波和长波两侧轮廓, 可利用仪器上 Hf 485.841 和 V 486.473 通道所显示的强度和波长的变化来表示。当仅含水溶液雾化进样等离子体时可得到  $H\beta$  线在 486.133 nm 轮廓图。此时从仪器  $H\beta$  线在 486.133 nm 轮廓图可得  $H_{486.133}$  处光谱强度为 1 624 052, 因此其一半的强度为 812 026。根据  $H_{486.133}$  处光谱特点, 其半强度分别在波长左右两边 485.846 和 486.445 nm 旁边。使用表 1 数据并用内插法可获得强度为 812 025.8 处波长分别为 485.846 9 和 486.444 7 nm。因此  $H_{486.133}$  处 Stark 宽度为:  $\Delta\lambda = 486.444 7 - 485.846 9 = 0.598$  nm 根据电子密度计算公式, 可得

$$\begin{aligned} \text{电子密度 } n_{\text{电子}} &= (36.57 - 1.72 \lg \Delta\lambda) \Delta\lambda^{3/2} 10^{13} \\ &= 5.15 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \end{aligned}$$

当含 1%, 5%, 10% 二氧化钛和 1% 碳化硼悬浮液雾化进样与水溶液雾化进样等离子体  $H\beta$  线在 486.133 nm 轮廓图相似, 并获得相应  $H_{486.133}$  谱线强度数据。依次类推可得不同含量悬浮液雾化进样时的电子密度。Stark 宽度和相应的电子密度计算结果列于表 1。

Table 1 Results of Stark width and electron density

Solution or slurry	Intensity	Half-Max.	Wavelength at Half-Max.	Wavelength at Half-Max.	Stark width		$n_e/\text{cm}^{-3}$ $\times 10^{15}$
	$H_{486.133}$	intensity	Intensity (S)	Intensity (L)	In nm	In Å	
20 μg·mL <sup>-1</sup> Aqueous solution	16 240 512	8 120 256	485.846 9	486.444 7	0.598	5.98	5.15
1% TiO <sub>2</sub> slurry	1 584 826	792 413	485.849 5	486.439 8	0.590	5.90	5.05
5% TiO <sub>2</sub> slurry	1 415 510	707 755	485.869 5	486.431 4	0.562	5.62	4.70
10% TiO <sub>2</sub> slurry	1 304 396	652 198	485.875 8	486.434 0	0.558	5.58	4.65
1% B <sub>1</sub> C slurry	1 566 744	783 372	485.845 0	486.448 9	0.604	6.04	5.23

### 3.2 比较溶液进样和悬浮液进样电子密度

电子密度测定结果表明: 水溶液雾化进样同悬浮液雾化进样等离子体原子发射光谱两种方式等离子体电子密度没有显著差别, 基本上为 10<sup>15</sup> 数量级。这与文献报道所公认的电子密度值的范围 5×10<sup>14</sup>~5×10<sup>15</sup> 相一致<sup>[12]</sup>。无论采用水溶液进样, 还是 1% TiO<sub>2</sub> 悬浮液或 1% B<sub>1</sub>C 悬浮液进样, 计算得到的电子密度都没有显著差别。同时实验研究发现, 与垂直炬管装置等离子体某一高度位置相比, 水平炬管装置等离子体测定的电子密度为区域内的平均结果。

### 3.3 悬浮液进样浓度对电子密度的影响

实验研究发现, 当固含量 10% TiO<sub>2</sub> 悬浮液雾化进样, 相比水溶液雾化进样或低固含量悬浮液雾化进样等, 等离子体炬焰中电子密度仅有小的降低, 说明高固含量悬浮液雾化进样没有显著影响到等离子体电子密度。这也证实了悬浮液

雾化进样可以采取高固含量雾化进样分析, 有助于痕量元素测定。

## 4 结论

本文实验测定和比较了悬浮液雾化进样同溶液进样等离子体原子发射光谱时的等离子体基本参数-等离子体电子密度。测定结果表明水溶液雾化进样同悬浮液雾化进样等离子体原子发射光谱等离子体电子密度没有显著差别, 数值基本上为 10<sup>15</sup> 数量级。而且固含量 10% TiO<sub>2</sub> 悬浮液雾化进样, 等离子体电子密度仅有微小的降低。高固含量悬浮液雾化进样等离子体并没有显著地影响到等离子体电子密度, 这有助于高悬浮液雾化进样等离子体光谱用于痕量元素的分析测定。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Kornblum G R, Galan L D. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1977, 32: 71.
- [ 2 ] Jarosz J, Mermet J M, Robin J P. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1978, 33: 55.
- [ 3 ] Torres J, Sande M J, Mullen J J A M, et al. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2006, 61: 58.
- [ 4 ] Yang P Y, Barnes R M. *Spectrochim. Acta, Reviews*, 1990, 13: 275.
- [ 5 ] Yang P Y, Horner J A, Sesi N N, et al. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2000, 55: 1833.
- [ 6 ] LI Yi-jiu, ZENG Xin-ping, WANG Shi-long, et al(李义久, 曾新平, 汪世龙, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 1999, 19(3): 360.
- [ 7 ] WANG Zheng, CHEN Tian-yu, TAO Guang-yi, et al(汪 正, 陈天裕, 陶光仪, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)* 2005, 25(4): 556.
- [ 8 ] WANG Zheng, QIU De-ren, TAO Guang-yi, et al(汪 正, 邱德仁, 陶光仪, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)* 2006, 26(3): 542.
- [ 9 ] Sparkes S T, Ebdon L. J. *Anal. At. Spectrom.*, 1988, 3: 563.
- [ 10 ] QIU De-ren(邱德仁). *Analytical Atomic Spectrometry(原子光谱分析)*. Shanghai: Fudan University Press(上海: 复旦大学出版社), 2002. (Chapter 2).
- [ 11 ] Boumans P W J M. *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy*, Part New York: Wiley, 1987.
- [ 12 ] Montaser Akbar, Golightly D W. *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry(感耦等离子体在原子光谱分析法中的应用)*. Translated by CHEN Long-mao, SHAO You-bin, et al(陈隆懋, 邵友彬, 等). Beijing: People's Medical Publishing House(北京: 人民卫生出版社), 1992. 207.

## Study of Fundamental Parameters of Inductively Coupled Plasma for Slurry Nebulization

### ——Electron Density Determination

WANG Zheng<sup>1, 2</sup>, QIU De-ren<sup>2</sup>, TAO Guang-yi<sup>1</sup>, YANG Peng-yuan<sup>2\*</sup>

1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China

2. Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China

**Abstract** The electron density of the plasma for slurry nebulization inductively coupled plasma emission spectrometry was determined and reported in the present paper. The Stark broadening method of  $H_{\beta}$  line (486.1 nm) was chosen and used to determine the electron density of the plasma for nebulization into the inductively coupled plasma with both the aqueous solution and different concentration titanium slurry. There are approximately the same plasma electron density results of  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  for the two nebulization ways. The experiment verified that the plasma electron density only shows a little decrease with 10%  $\text{TiO}_2$  suspension nebulization into the inductively coupled plasma. This means that the plasma electron density does not change remarkably with high content suspension nebulization into the inductively coupled plasma emission spectrometry instrument. It will help trace elements determination by using high concentration suspension nebulization into the inductively coupled plasma emission spectrometry instrument.

**Keywords** Slurry introduction; Inductively coupled plasma emission spectrometry; Plasma electron density

(Received Jan. 28, 2008; accepted May 6, 2008)

\* Corresponding author