

一种改进设计的液体阴极放电发射光谱金属元素检测研究

杨亚琴, 王鸿梅, 储焰南*, 韩海燕

中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光谱学研究室, 安徽 合肥 230031

摘要 针对已有的液体阴极辉光放电发射光谱装置, 对放电的阴极加了一个锯齿型引流结构设计, 锯齿顶端位于毛细管顶部下方 2 mm 处, 在液滴刚开始长大时便触到锯齿尖端, 进而破坏液滴的表面张力, 使液体顺着引流槽流下, 从而大大改善了因阴极毛细管顶端液滴的周期性形成和坍塌造成的放电闪烁、电流改变, 甚至放电熄灭, 此种设计可持续放电至少 3 小时。利用新的结构还测定了铅、铬、镉、锌、钒、镍、铜、银、钴九种元素的线性方程, 九种元素的线性度均在 0.97 以上, 线性较好。仪器对银、铅、铜的灵敏度最好, 三种元素的检测限分别为 0.048, 0.080 和 0.084 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 对镍、铬、钴、锌、镉的检测限在 0.27~1.60 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, 对钒的检测限最高为 10.88 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

关键词 液体阴极; 辉光放电; 金属离子检测; 发射光谱; 原子发射谱

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)12-3366-05

引言

近年来, 液体阴极放电发射光谱技术作为一种可行的溶液中金属元素检测手段逐渐引起了学者们的兴趣。早在 1887 年, Gubkin 就首次提出了金属盐电解液用于辉光放电的可能性^[1], 随后 Klupfel^[2] 和 Klemenc^[3] 也做了部分研究, 而电解液放电的基本特性研究主要由 Hickling 等在 19 世纪 50 年代报道^[4-8], 之后人们就一直致力于有机和无机溶液的放电研究^[9-10]。

液体阴极放电发射光谱装置具有功耗小(75 W)、体积小、无需真空系统、成本低, 因而具有较好的发展前景。其基本原理是: 在常温常压下向邻近的一固体电极和一液态电极施加电压, 当所施加的电压足够大时, 液态电极和固态电极之间的空气就会被击穿, 产生放电。在放电过程中, 作为电极的溶液不断被汽化, 放电所产生的发射光谱和溶液电极中的溶质成分相关, 通过发射光谱的检测就有可能实现溶液中金属离子的探测。

然而, 液体阴极放电发射光谱技术等离子体的稳定性成为制约其发展的一个重要因素。为了提高其等离子体的稳定性各国的研究者进行了各种尝试, Marcus^[11,12] 发展了一种液体进样大气压辉光放电(liquid sampling-atmospheric pressure glow discharge, LS-APGD)技术, 其以较低的进样流量

(0.3~1.0 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)来降低液面的抖动; Kim 和 Mottaleb 尝试了敞开式的电解液阴极辉光放电^[13,14], 他们认为敞开式的结构可以降低因放电腔内因压力改变造成的等离子体不稳定; Shekhar 等在进样毛细管顶端刻一个“V”形槽进行引流^[15], 消除了因液面抖动造成的两极间距离的变化, 获得了更稳定的光谱响应。

本文设计了一种带螺纹的聚四氟乙烯锯齿型引流结构的液体阴极放电光谱装置, 获得了稳定的等离子体; 这个结构的另外一个作用就是固定玻璃毛细管, 防止因长时间的液体冲刷导致毛细管移位。应用新设计的结构对铅、铬、镉、锌、钒、镍、铜、银、钴进行了测定, 得到了九种元素的检测限在 0.048~10.88 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间。

1 实验

1.1 实验装置

本实验采用的液体阴极辉光放电装置的示意图如图 1 所示, 其主要由高压电源、进样系统、单色仪、光电倍增管(PMT)探测器和数据处理系统组成。所用高压电源可提供 0~2 000 V 电压, 0~300 mA 电流。液体样品由一个 6 孔蠕动泵(BT100-1J)输送到缓冲瓶, 缓冲瓶与大气相通, 在缓冲瓶后端接一个流速调节器, 可调节流速使样品进入内径 0.8 mm, 外径 2 mm 的玻璃毛细管。毛细管外套一个锯齿形聚四

收稿日期: 2011-01-21, 修订日期: 2011-04-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(20907054)和中国科学院合肥物质科学院知识创新工程领域前沿项目资助

作者简介: 杨亚琴, 女, 1981 年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所硕士研究生 e-mail: yulingin@hotmail.com

* 通讯联系人 e-mail: ychu@aiofm.ac.cn

氟乙烯引流装置并通过螺纹固定在聚四氟乙烯底座上,锯齿顶端在毛细管顶部下方 2 mm 处。玻璃管外的底座有一个不锈钢棒,该不锈钢棒通过玻璃管下方的微通道管与液体阴极导通,作为液体阴极的接线电极。玻璃管流经的液体作为放电阴极,在加高压的情况,液体阴极和液面上方的 W 棒阳极会形成放电。放电产生的光信号透过石英窗片,经光纤接收,可扫描单色仪分光,由光电倍增管探测器接收并放大,

最后通过实验室自编的光谱采集软件在计算机上处理显示光谱图。

对石英窗片外侧进行加热,以防止产生的水蒸气凝结在石英窗片。装置上端的钨电极旁边通入氩气以制冷钨电极,气体流动有利于稳定放电,并可消除氦气 300~400 nm 谱带对金属元素测量的干扰,气体经放电区后排入大气。

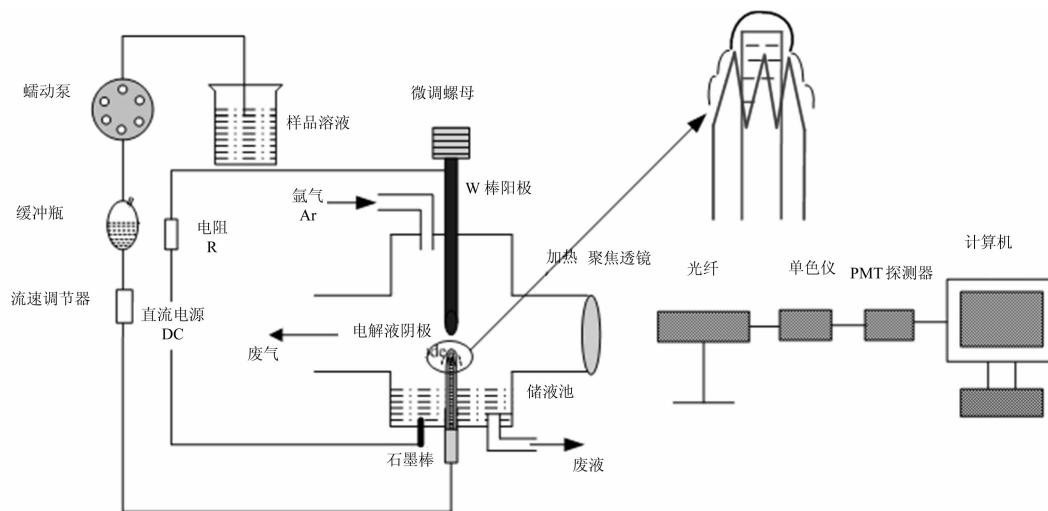


Fig. 1 The schematic diagram of the liquid electrode discharge atomic emission spectrum apparatus

1.2 标准溶液配制及测试

用超纯水稀释储备液配置系列浓度标准溶液,并用浓硝酸调节溶液 pH 值至 1.0。将溶液导入进样系统,流速 $3.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,在两极板上加 800 V 的高压,间距设为 3 mm,液体阴极和 W 棒阳极间产生放电,1 min 后放电稳定,对放电光进行采集处理,每个样品重复测量 10 次。实验所用超纯水电阻率为 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$,浓硝酸为分析纯,金属元素储备液购于国家标准物质中心。

2 结果与讨论

2.1 参数优化

2.1.1 等离子体稳定性

任何引起等离子体不稳定的因素都会导致背景的波动,从而影响仪器对金属元素的检测限。可能影响等离子体稳定性的因素包括:放电电压的恒定性、两电极的间距、样品流速、液面的平稳性等。当溶液被引入玻璃毛细管时,溶液会在毛细管顶端形成液滴,液滴逐渐增大升高,当下个液滴开始生成的时候,前一个液滴体积达到最大,然后突然坍塌,该过程会改变两电极间的距离,从而引起电流的变化和放电闪烁,甚至有时导致放电熄灭。因此保持液面平稳,破坏液滴的增大坍塌过程就非常重要,为此本文设计了一种锯齿形聚四氟乙烯引流装置套在玻璃毛细管外面,当液滴刚开始长大的时候就会碰到锯齿表面,锯齿的尖端破坏了液滴的表面张力,溶液顺着锯齿中间的导槽流下,即可获得更为稳定的液面。实验证明锯齿距离毛细管顶部 2 mm 时效果最好,此时液滴刚刚形成,并能保证放电所需足够的溶液供给;当小

于 2 mm 时液面面积太小,不足以维持放电;大于 2 mm 时,液滴体积较大,在形成和坍塌的过程中会导致放电闪烁和熄灭。同时为了防止毛细管的位移,在引流装置的下端打上外螺纹,固定在聚四氟乙烯底座上。锯齿形引流装置工程图见图 2。

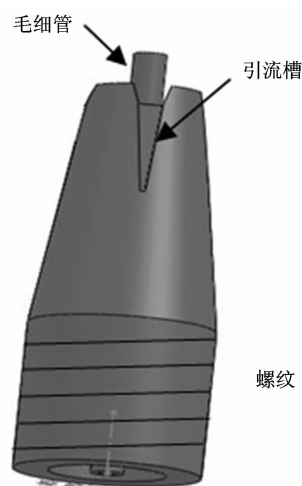


Fig. 2 The details of the new design

运用新设计的引流结构测量 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 铅 (405.8 nm) 谱峰强度随时间的变化和不用引流结构时谱峰强度随时间的变化如图 3 所示。由图中可以看出新设计的结构测定铅时波动明显较小,也即说明了新结构的等离子体稳定性较之前有明显的提高,放电能持续 3 h 以上。但新结构所测的同浓度的铅强度是旧结构的强度的一半,在 Shekhar 的研究中也有

类似的现象^[15], 他们认为是因为旧结构所需电压更高(本实验中维持稳定放电旧结构需 900~1 000 V, 新结构只需 650~800 V)。

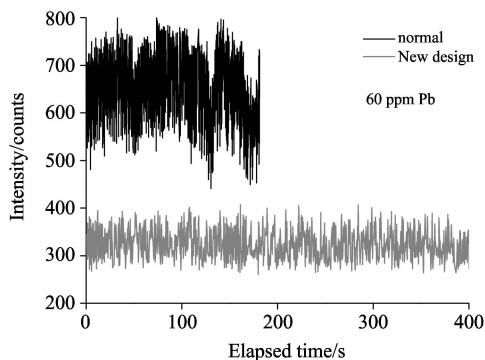


Fig. 3 Emission signal (405.8 nm) of lead as a function of time for both structures

2.1.2 放电气体的选择

放电气体可以为任何不易燃的气体, 图 4 给出了用空气、氩气和氦气作为放电气体的酸化去离子水的谱图。由图中可以看出, 最强的谱线为 OH(A—X) 跃迁, 波长在 281~306 nm 之间。这是由于放电过程中, 液体阴极溶液被汽化, 汽化的水分子经电子碰撞产生 OH⁺, OH⁺ 通过复合过程产生大量 OH 自由基。用空气作为放电气体时, 光谱图中 300~400 nm 还出现了 N₂ 的第二正带跃迁 N₂(C—B), 这来自于放电空气中的 N₂。在 486 和 656 nm 处出现的是 H 原子的两条谱线 H_α 和 H_β。

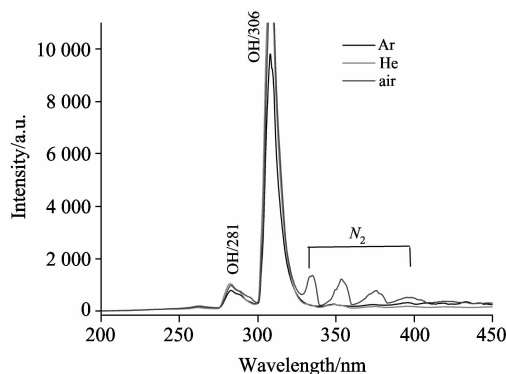


Fig. 4 Spectrum of deionized water discharged with Ar, He and air

300~400 nm 处 N₂ 的分子谱带对此波段的原子谱线造成干扰, 而较多金属原子谱线正好在此波段。为了避免 N₂ 谱带的干扰可选择 Ar 气和 He 气等惰性气体作为放电气体。Ar 的原子谱线多集中在 690~850 nm, 由 4p—4s 能级跃迁产生^[16], He 在 200~1 000 nm 并没有明显的谱线。因此可以根据需要选择放电气体, 本实验放电气体选为氩气。

2.2 金属元素的探测

为了检测本实验装置的性能, 对铅、铬、镉、锌、钒、镍、铜、银、钴九种元素的线性进行了实验, 并得到了各自的检测限。选择的实验条件为放电电流 65 mA, 放电电压为

650~800 V(不同元素略有不同), 放电间距 3 mm, 样品流速 3.5 mL·min⁻¹, 对九种元素的系列标准溶液(浓度分别为 5, 10, 20, 40, 80, 120, 200 mg·L⁻¹)进行扫描, 选择最灵敏的谱线做标准曲线, 并在相同条件下对空白溶液平行测定 10 次, 以 3 倍偏差所对应的含量计算九种元素的检测限, 结果列于表 1 中。

Table 1 Analytical response characteristics of the proposed ELCAD source for analyte

金属元素	波长 /nm	校准曲线	R ²	检出限 / (mg·L ⁻¹)
Ag	329	1.033 7x-0.82	0.99	0.048
Ni	341	0.013 4x-0.090 2	0.972 4	0.48
Cr	518	0.013 1x+0.355	0.987 8	0.61
Co	342	0.045 4x+0.160 5	0.981 3	0.27
Zn	213	0.002 8x+0.004 7	0.995 9	1.60
Cd	228	0.019 3x+0.018 2	0.995 2	0.48
Pb	405	0.056 5x+0.521 7	0.985 4	0.080
Cu	326.4	0.280 2x+0.647 1	0.985 9	0.084
V	435.9	0.008x+0.140 7	0.987	10.88

由表 1 可以看出, 九种元素的线性度均在 0.97 以上, 线性较好。仪器对银、铅、铜的灵敏度最好, 三种元素的检测限分别为 0.048, 0.080 和 0.084 mg·L⁻¹, 对镍、铬、钴、锌、镉的检测限在 0.27~1.60 mg·L⁻¹ 之间, 对钒的检测限最高为 10.88 mg·L⁻¹, 除钒之外, 其他八种元素检测限都较低, 可满足一般分析测试的要求。

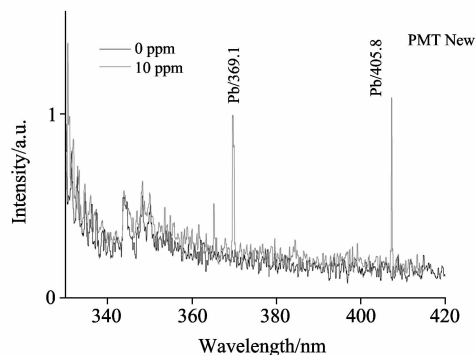


Fig. 5 Spectrum of 10 mg·L⁻¹ lead

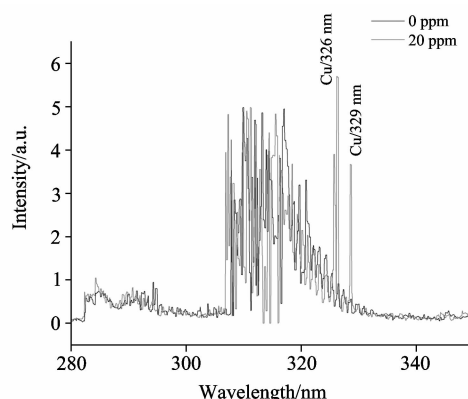


Fig. 6 Spectrum of 20 mg·L⁻¹ copper

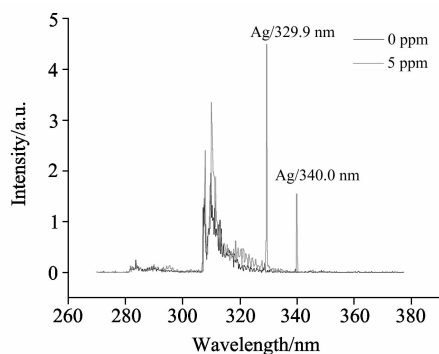
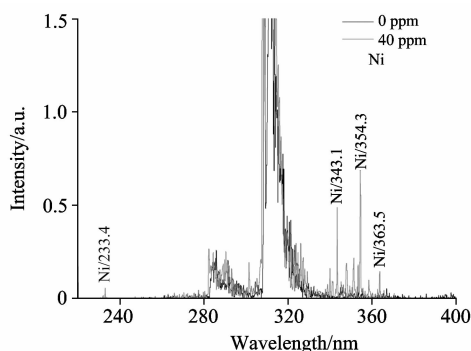
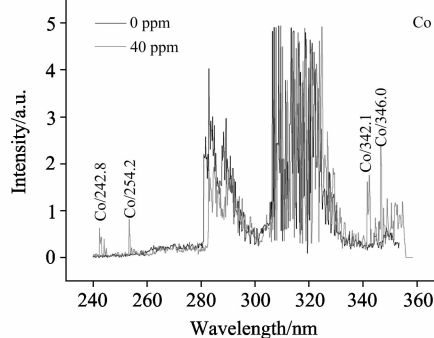
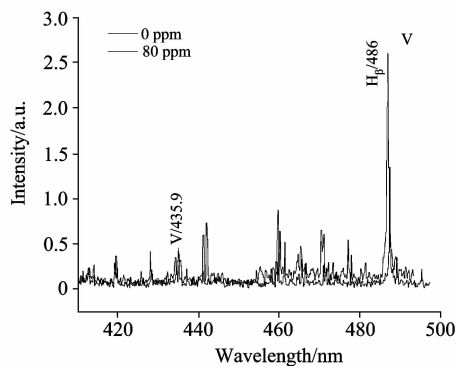
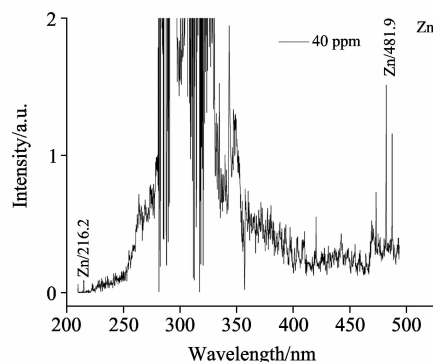
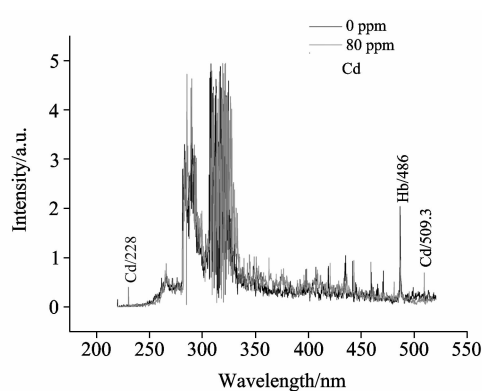
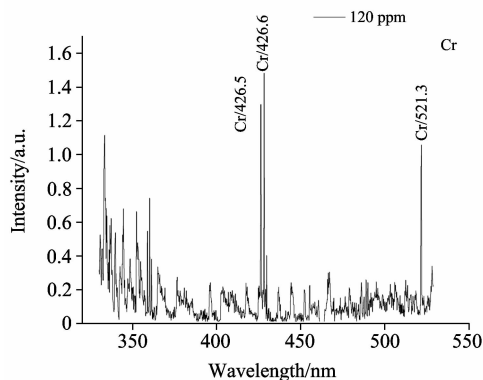
Fig. 7 Spectrum of $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ silverFig. 8 Spectrum of $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ nickelFig. 9 Spectrum of $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ cobaltFig. 10 Spectrum of $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ vanadium

图 5—图 13 给出了上述九种元素的谱图。由图中可以看出铅、铜、银、镍、钴的特征谱线在 $330 \sim 400 \text{ nm}$ 之间均有分布, 恰好处于 N_2 第二正带跃迁 $\text{N}_2(C-B)$, 因此不能采用空气作为放电气体。钒、锌、镉和铬的谱线主要分布在 $200 \sim 250 \text{ nm}$ 和 $400 \sim 530 \text{ nm}$ 之间, N_2 的谱峰不会对这几种元素造成影响, 可直接用空气作为放电气体。

Fig. 11 Spectrum of $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ zincFig. 12 Spectrum of $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ cadmiumFig. 13 Spectrum of $120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ chromium

3 结 论

在实验室已有的实验装置上, 对放电的阴极加了一个锯齿型引流结构设计, 测量 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 铅 405.8 nm 处谱峰强度随时间的变化, 发现锯齿结构谱强波动范围明显小于无锯齿结构。这是因为新的设计破坏了液滴的表面张力, 在液滴

未长大时使其顺着引流槽流下,从而大大改善了因阴极毛细管顶端液滴的周期性生消过程造成的放电闪烁、电流改变,甚至放电熄灭,使等离子体可持续放电至少 3 h。利用新的结构还测定了铅、铬、镉、锌、钒、镍、铜、银、钴九种元素的线性方程,九种元素的线性度均在 0.97 以上,线性较好。

其中,仪器对银、铅、铜的灵敏度最好,三种元素的检测限分别为 0.048, 0.080 和 0.084 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,对镍、铬、钴、锌、镉的检测限在 0.27~1.60 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间,对钒的检测限最高为 10.88 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,除钒之外,其他八种元素检测限都较低,可以满足一般分析测试要求。

References

- [1] Gubkin J. *Ann. Phys. Chem. N. F.*, 1887, 32: 114.
- [2] Klupfel K. *Ann. Phys.*, 1905, 16: 574.
- [3] Klemenc A, Hohn H F. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-Abteilung a-Chemische Thermodynamik Kinetik Elektrochemie Eigenschaftslehre*, 1931, 154(5/6): 385.
- [4] Davies R A, Hickling A. *Chemistry & Industry*, 1952, (28): 690.
- [5] Hickling A, Linacre J K. *Journal of the Chemical Society*. 1954, (2): 711.
- [6] Denaro A R, Hickling A. *Journal of the Electrochemical Society*, 1958, 105(5): 265.
- [7] Hickling A, Newns G R. *Journal of the Chemical Society*, 1961, (12): 5186.
- [8] Hickling A, Newns G R. *Journal of the Chemical Society*, 1961, (12): 5177.
- [9] Harada K, Iwasaki T. *Nature*, 1974, 250(5465): 426.
- [10] Yerokhin A L, Nie X, Leyland A, et al. *Surface & Coatings Technology*, 1999, 122(2-3): 73.
- [11] Davis W C, Marcus R K. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2001, 16(9): 931.
- [12] Marcus R K, Davis W C. *Analytical Chemistry*, 2001, 73(13): 2903.
- [13] Kim H J, Lee J H, Kim M Y, et al. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 2000, 55(7): 823.
- [14] Mottaleb M A, Woo Y A, Kim H J. *Microchemical Journal*, 2001, 69(3): 219.
- [15] Shekhar R, Karunasagar D, Ranjit M, et al. *Analytical Chemistry*, 2009, 81(19): 8157.
- [16] Cadwell L, Huwel L. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 2004, 83(3-4): 579.

Determination of Metal by Liquid Electrode Discharge Atomic Emission Spectrometry with a New Design

YANG Ya-qin, WANG Hong-mei, CHU Yan-nan*, HAN Hai-yan

Laboratory of Environment Spectroscopy, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

Abstract A liquid electrode discharge atomic emission spectrometry has been developed with a new design. Plasma fluctuation from the variations in the gap between the W anode and liquid cathode was eliminated by providing a sawtooth-shaped drainage structure. The sawtooth was placed at a distance of 2 mm from the glass capillary top. When a solution is pumped through a glass capillary, the liquid drop forms and rises and on reaching the maximum size collapses while the next drop forms. This results in a continuous change in the interelectrode distance which will cause the discharge current to change, plasma flickers and is extinguished. With the new design, the surface tension of the drop was destroyed before its growing up, and the solution was flowing along the drainage groove. The discharge can last for 3 hours at least with such arrangement. The analytical response curves for lead, chromium, cadmium, zinc, vanadium, nickel, copper, silver and cobalt demonstrated good linearity. The limit of detections of lead, chromium, cadmium, zinc, vanadium nickel, copper, silver and cobalt were determined to be 0.08, 0.61, 0.48, 1.60, 10.88, 0.48, 0.084, 0.048 and 0.27 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ respectively.

Keywords Liquid electrode; Glow discharge; Detection of metals; Optical emission spectrometry; Atomic emission spectrometry

(Received Jan. 21, 2011; accepted Apr. 29, 2011)

* Corresponding author