

磁化溶液样品对 ICP 发射光谱的增敏效应

陈金忠, 周永利, 郭庆林, 怀素芳, 魏艳红

河北大学物理科学与技术学院, 河北 保定 071002

摘要 利用磁感应强度为 0.24 T 的磁场处理含乙醇的水溶液, 研究了样品溶液的物理性质和雾化特性以及样品溶液中元素的谱线强度随磁化时间的变化情况, 并且讨论了磁化机理。实验结果表明, 随着磁处理时间的延长, 分析样品的有效利用率提高了; 当样品中加入乙醇时, 元素的谱线强度较早地出现了峰值。在磁化时间为 2 h 的条件下, 不含乙醇的样品溶液中, 元素 Zn, Pb, Cd, Fe, Si, Cu, Cr 和 Sr 的谱线强度比溶液未磁化时分别提高了 22.9%, 38.8%, 25.6%, 48.3%, 52.4%, 6.0%, 22.3% 和 22.7%; 含 6% 乙醇的样品溶液中, 元素 Zn, Pb, Cd, Fe, Si, Cu, Cr 和 Sr 的谱线强度比溶液未磁化时分别增加了 22.4%, 42.6%, 39.4%, 43.9%, 72.4%, 9.7%, 16.1% 和 17.1%。样品溶液磁化后进行分析, 有利于降低光谱分析检出限。

关键词 磁化溶液; 乙醇; 物理性质; 雾化特性; 谱线强度

中图分类号: O657.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2008)08-1923-05

引言

电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)具有灵敏、准确、快速、多元素同时检测和适应性广等优点, 在冶金、地质、高纯物质、稀土、环保及生物材料分析中得到广泛应用。

ICP-AES 中多采用水溶液雾化进样法, 如何将试样溶液均匀、稳定、有效地引入光源激发区是改善分析方法的检出限及可靠性的重要途径, 也是 ICP-AES 中一个活跃的研究领域。为此, 广大光谱分析工作者在提高溶液雾化效率等方面进行了大量而有成效的研究工作^[1-12]。其中有机溶剂的应用受到了人们的关注。Razic^[13]等通过在痕量元素的水溶液中加入 10% (质量分数) 乙醇, 所测元素的原子谱线和离子谱线都有不同程度的增强。Wieberneit^[14]等用基础油和煤油补偿高纯汽油样品的粘度变化, 并在冷却气(Ar)中加入少量氧气以防止碳在炬管口的积淀, 测定了样品中 Cl 和 S 的检出限分别为 0.5 和 0.03 mg · kg⁻¹。王小如^[15]等研究了不同浓度乙醇-水溶液的雾化效率及有效提取率, 实验数据表明, 所有含乙醇的水溶液的提取率都比水溶液的低, 但有效提取率却比水溶液的高。

本工作研究了在一定磁场强度的作用下含不同浓度乙醇-水溶液的粘度、表面张力、提升量、有效提升量和雾化效

率, 测量了元素谱线强度随溶液磁化时间的变化情况。

1 实验部分

1.1 仪器与工作条件

WP-2L 型高频等离子体平面光栅光谱仪(北京光学仪器厂), 单透镜照明方法, 波长范围 200 ~ 800 nm; 光栅刻线 1 200 条 · mm⁻¹, 闪耀波长 300 nm, 一级光谱色散率 0.45 nm · mm⁻¹; ICP-D 型高频等离子体发生器(保定电子设备厂), 射频功率 1 536 W, 振荡频率 31 MHz; 氩冷却气 14 L · min⁻¹, 氩辅助气 1.0 L · min⁻¹, 载气压力 0.04 MPa; 观测高度 12 mm。GICP-3B1 扫描直读光谱仪(地矿科技开发中心实验技术部)。实验装置如图 1 所示。两块永久磁铁(天津天磁磁材有限公司), 规格 52 mm × 52 mm × 27 mm。搅拌器(转速为 2 671 转 · min⁻¹)。特斯拉计, 表面张力测试仪, 粘度测试仪。

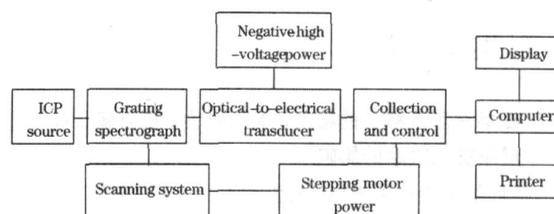


Fig 1 Schematic diagram of experimental set-up

收稿日期: 2007-05-08, 修订日期: 2007-08-16

基金项目: 河北省科技厅攻关项目(02820180D)资助

作者简介: 陈金忠, 1954 年生, 河北大学物理科学与技术学院教授

e-mail: chinaboycn_2000@126.com

1.2 试剂

用洁净塑料桶取所需体积饮用自来水的水样, 加入 5% () HNO_3 进行酸化处理^[16]。无水乙醇(分析纯)。

1.3 实验方法

将自来水样品与乙醇按体积比配成所需样品溶液, 放于自制磁化水装置(图 2 所示)中, 分别进行搅拌磁化。图中铝盒里面放一玻璃容器(用于盛溶液), 搅拌器叶片为硬质有机塑料片。按规定时间磁化后测量样品特性或进行光谱检测。各项实验过程中溶液温度控制在 (20 ± 1) 。实验数据是 5 次测量谱线强度扣除背景后的平均值。所测元素及谱线波长如表 1 所示。

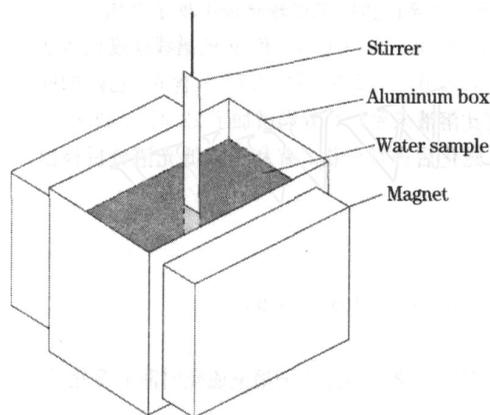


Fig 2 Device of magnetic water

Table 1 Measuring wavelength excitation potential, and ionization potential of the elements

Elements	Wavelength / nm	Excitation potential/ eV	Ionization potential/ eV
Zn	213. 856	5. 80	9. 39
Pb	220. 353	14. 8	7. 42
Cd	226. 502	5. 47	8. 99
Fe	259. 940	4. 77	7. 87
Si	288. 158	5. 08	8. 15
Cu	324. 754	3. 82	7. 73
Cr	357. 869	3. 46	6. 77
Sr	407. 771	3. 04	5. 70

2 结果与讨论

2.1 磁场对溶液样品的粘度、表面张力、提升量、有效提升量及雾化效率的影响

物理学家法拉第指出, 磁性存在于一切物质中, 并与物质的化学成分及结构紧密联系^[17]。磁动力化学就是研究物质结构及磁场对化学反应作用的一门新型学科, 有机磁化学的研究主要集中于溶液样品。

本实验测量了含不同浓度乙醇水溶液在 0. 24 T 磁场作用下, 经过搅拌(转数 $2\ 671\ \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)处理后, 含不同浓度乙醇水溶液样品的粘度、表面张力、提升量、有效提升量及雾化效率随磁化时间的变化情况。粘度和表面张力分别用泊

肃叶法和拉脱法测得, 而样品提升量 Q 、有效提升量 Q_e (提升量与排放的废液量之差) 和雾化效率 Q_e/Q ^[15]则是将水溶液连续喷入 ICP 雾室及炬管 30 min 测得, 所得结果如表 2 所示。

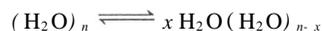
Table 2 Effect of magnetization time on physical properties and nebulization of the ethanol-water solution with different concentrations

Measuring parameter	Ethanol concentration/ %	Measuring data under different magnetization time/ h		
		0	1. 5	3
Viscosity / $10^{-3}\ \text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$	0	2. 845	2. 837	2. 832
	4	2. 975	2. 961	2. 956
	6	3. 040	3. 029	3. 017
	8	3. 076	3. 072	3. 070
Surface tension / $10^{-3}\ \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$	0	61. 539	58. 462	56. 410
	4	59. 488	55. 385	54. 359
	6	56. 411	51. 282	49. 231
	8	53. 334	50. 257	47. 693
Uptake rate / $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	0	1. 548	1. 601	1. 603
	4	1. 544	1. 600	1. 603
	6	1. 52	51. 570	1. 585
	8	1. 510	1. 525	1. 530
Effective uptake rate / $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	0	0. 006	0. 008	0. 010
	4	0. 016	0. 021	0. 035
	6	0. 030	0. 036	0. 040
	8	0. 034	0. 038	0. 041
Nebulization efficiency/ %	0	0. 388	0. 500	0. 624
	4	1. 036	1. 313	2. 184
	6	1. 967	2. 262	2. 524
	8	2. 252	2. 459	2. 680

根据表 2 中给出的实验数据, 分析讨论如下。

(1) 在磁化时间不变的条件下, 样品溶液的粘度随着乙醇浓度的增加渐渐增大, 应该说对溶液雾化不利。然而在乙醇浓度相同的条件下, 随着磁化时间的延长, 溶液的粘度却有所减小。另外, 随着乙醇浓度的增加及磁化时间的延长, 样品溶液的表面张力都有非常明显的减小, 这有利于溶液雾化效率的提高。

实验表明, 含乙醇水溶液经过磁化处理后其部分物理性质(如粘度和表面张力等)发生了变化, 即引起了水结构的变化。然而, 关于磁化处理水溶液的机理目前尚不清楚, 还处于假说阶段^[17]。水的氢键是一种分子间的力, 不象化学键那样牢固。在液态水中, 它处于一种不停地断开、结合的动态平衡中, 如下式



在一定条件下, 这种动态平衡所需要的能量是由水分子的热运动所提供的。虽然磁场给水分子提供的能量很小, 但有助于水分子的热运动, 有利于平衡向右移动, 这必然导致部分氢键被破坏; 其次水分子是极性分子, 在磁场作用下因受洛伦兹力的影响趋于定向排列, 使偶极的取向发生变化, 氢键将发生畸变; 另外存在于水中的水合离子也受到磁场的

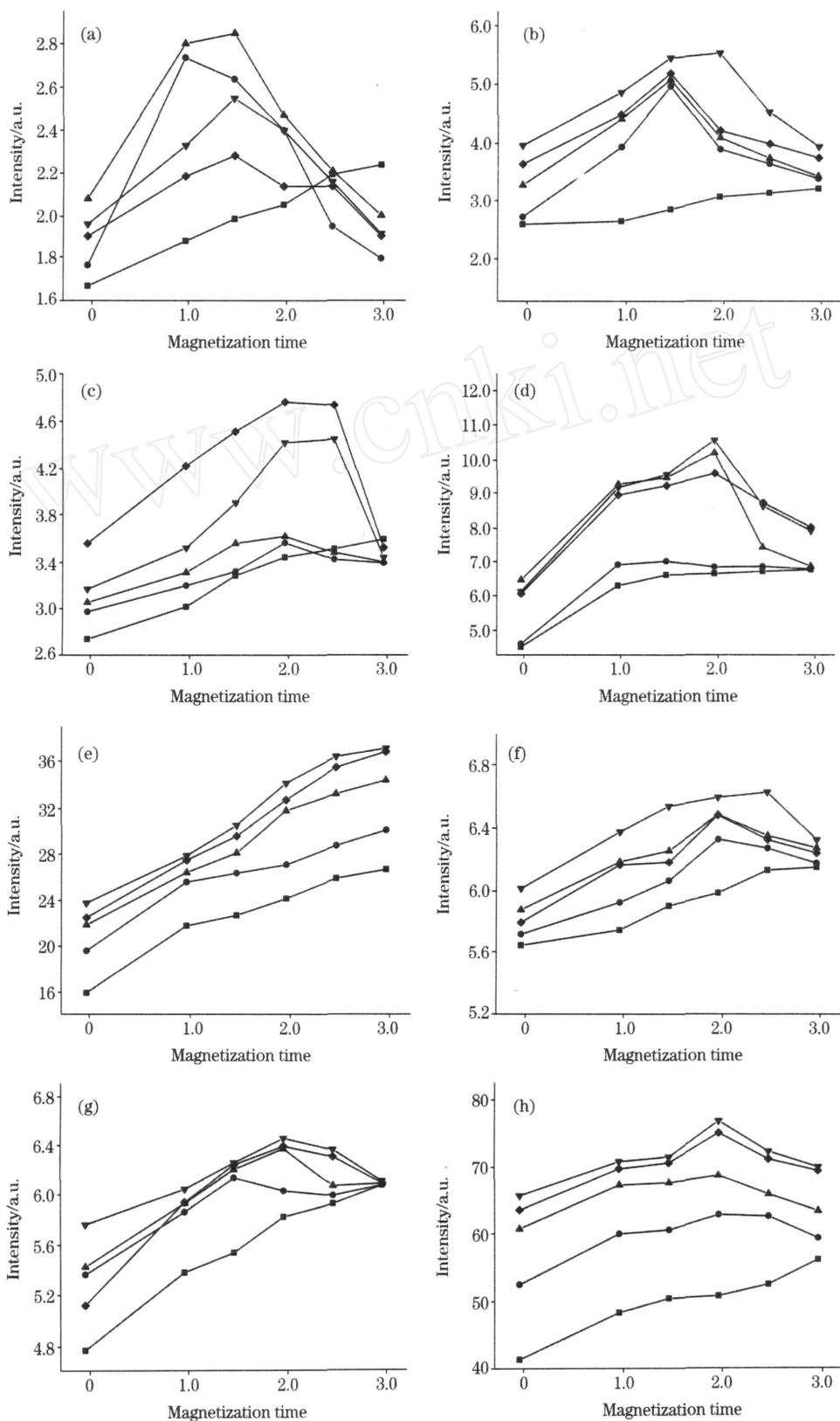


Fig 3 Variation of the analytical spectral lines of the elements in the solution of different ethanol concentration with magnetization time

(a) : Zn; (b) : Pb; (c) : Cd; (d) : Fe; (e) : Si; (f) : Cu; (g) : Cr; (h) : Sr

Ethanol concentration: □ : 0 %; ○ : 2 %; △ : 4 %; ▼ : 6 %; ◆ : 8 %

影响,当水合离子受洛伦兹力作用时,将作螺旋式的圆周运动,并且正、负离子的旋转方向相反,以致于连接在它们之间的氢键就会被扭断。依据这样推理,较大的缔合水分子集团在磁场作用下将变成较小的缔合水分子集团,或是单个的水分子,进而破坏水分子结构,导致水溶液的物理性质发生改变,这应该成为 ICP 光源中样品溶液提升量增大、雾化效率提高的有利条件。

(2)样品溶液提升量 Q 随着乙醇浓度的增大而有所减小,这可能是溶液粘度增大所致,基本上符合 Poiseuille 定律^[18];但是当样品中乙醇含量不变时,随着磁化时间的延长,溶液的提升量在逐渐增大。这说明了磁场的正面影响,与上述分析也相符。

(3)随着乙醇浓度的增加和磁化时间的延长,样品溶液的有效提升量 Q_e 和雾化效率 Q_e/Q 都在逐渐增大,这有利于增加等离子体中发光粒子的浓度,有利于样品的蒸发、原子化和激发。

2.2 谱线强度随溶液磁化时间的变化

众所周知,当向同心型气动雾化器通入高速载气流(可达 $330 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)时,便在雾化器喷嘴处形成一较强的负压区,由毛细管将试液快速送到喷嘴,在高速气流的冲撞下形成细小雾滴(直径在 $5 \sim 25 \mu\text{m}$)。实验证明,雾滴直径大小主要决定于试液的物理性质(如粘度、表面张力)和载气压力。在载气压力不变的条件下,改变水溶液的物理性质就成了雾滴直径大小的主要因素,由此影响元素谱线强度的强弱。为了检

查上述实验及分析的正确性,在确定的实验条件下,通过改变磁化时间,测量了含不同浓度乙醇的水样品中元素 Zn, Pb, Cd, Fe, Si, Cu, Cr 和 Sr 的光谱线强度,绘制的图形如图 3 所示。

从图 3 中可以看出:(1)样品溶液中未加入乙醇时,所测元素的谱线强度随着磁化时间的延长而逐渐增强;(2)当加入乙醇以后,随着磁化时间的延长,大部分元素的谱线强度会较早地出现峰值,而且乙醇加入量在约 6% 时为最佳(Zn 和 Cd 除外);(3)当磁化时间为 2 h 的条件下,样品溶液中未加入乙醇时,元素 Zn, Pb, Cd, Fe, Si, Cu, Cr 和 Sr 的光谱线强度比溶液未磁化时分别提高了 22.9%, 38.8%, 25.6%, 48.3%, 52.4%, 6.0%, 22.3% 和 22.7%;当溶液中加入 6% 的乙醇以后, Zn, Pb, Cd, Fe, Si, Cu, Cr 和 Sr 的谱线强度比溶液未磁化时分别增加了 22.4%, 42.6%, 39.4%, 72.4%, 43.9%, 9.7%, 16.1% 和 17.1%。显然,光谱强度的提高对于降低光谱分析检出限具有重要意义。

3 结束语

实验结果表明,水溶液样品经过磁场磁化处理以后,能够进一步减小溶液表面张力和粘度,增大溶液样品的有效提升量和雾化效率,提高了 ICP 光源发射光谱强度,有利于水溶液样品中痕量元素的检测。当样品中加入乙醇时,光源辐射强度得到进一步提高。

参 考 文 献

- [1] Boumans P W J M, Steiner M C L. Spectrochimica Acta, 1982, 37B(2): 97.
- [2] Schaldach G, Berger L, Razilov I, et al. Spectrochimica Acta, 2002, 57B(10): 1505.
- [3] Chan G C Y, Fan M N, Chan W T. Spectrochimica Acta, 2001, 56B(1): 13.
- [4] Benson C M, Gmelshin S F, Levin D A, et al. Spectrochimica Acta, 2001, 56B(7): 1097.
- [5] Smeda A, Zyrnicki W. Microchemical Journal, 2002, 72(1): 9.
- [6] Suvardhan K, Kumar K S, Krishnaiah L, et al. Journal of Hazardous Materials, 2004, 112(3): 233.
- [7] Todol Ć L, Mermet J M. Trends in Analytical Chemistry, 2005, 24(2): 107.
- [8] ZHANG Jun-qing, YANG Wen-bin, WEI Ji-zhong (张俊卿, 杨文斌, 魏继中). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1996, 16(2): 53.
- [9] DU Yi-ping, TANG Yong-qiu, SHAO Ji-cai, et al (杜一平, 唐咏秋, 邵济才, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1993, 13(1): 95.
- [10] HA Jing, CHEN Jin-zhong, WEI Yan-hong, et al (哈 静, 陈金忠, 魏艳红, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(5): 780.
- [11] ZHANG Sheng-bang, GUO Yu-sheng (张胜帮, 郭玉生). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(7): 1339.
- [12] CHEN Jin-zhong, HA Jing, WEI Yan-hong, et al (陈金忠, 哈 静, 魏艳红, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(9): 1707.
- [13] Razic S, Todorovic M, Autunovic I H. Fresenius J. Anal. Chem., 1996, 355(3/4): 274.
- [14] Wieberneit N, Heitland P. Applied Spectroscopy, 2001, 55(5): 598.
- [15] WANG Xiao-ru, HUANG Ben-li, SUN Ya-ru, et al (王小如, 黄本立, 孙雅茹, 等). Chinese J. of Anal. Chem. (分析化学), 1983, 11(1): 1.
- [16] LIANG Zao, SUN Nai-kun, XUE Zhang-li (梁 造, 孙乃坤, 薛章礼). Rock and Mineral Analysis(岩矿测试), 1988, 7(4): 255.
- [17] Klassen V I (佛. 依. 克拉辛, 著). Magnetic Water(磁化水). Translated by MAO Ju-fan, LIU Man-qiong, WANG Heng (毛钊凡, 刘曼琼, 王 恒, 译). Beijing: Metrology Publishing House(北京: 计量出版社), 1982. 2.
- [18] Greenfield S, McGeachin H M, Smith P B. Anal chim Acta, 1976, 84(1): 67.

Enhancing Effect of Magnetizing Solution Sample on Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrum

CHEN Jin-zhong, ZHOU Yong-li, GUO Qing-lin, HUAI Su-fang, WEI Yan-hong
College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China

Abstract In the present paper, the physics property and nebulization character of the sample solution as well as elemental spectrum intensity were investigated with the prolonging of magnetization time after the water solution with the ethanol was magnetized under magnetic field of 0.24 T. The magnetization mechanism was discussed. The experiment result shows that the efficient rate of the analyzed sample is increased. The peak values of the spectrum intensity appear when the ethanol is added into the sample. Under the magnetization time of 2 hours, the spectrum intensities of Zn, Pb, Cd, Fe, Si, Cu, Cr and Sr in the sample solution without the ethanol were increased by 22.9%, 38.8%, 25.6%, 48.3%, 52.4%, 6.0%, 22.3% and 22.7% than that with the non-magnetic water, respectively; The signal intensities of the elements in the sample solution with the ethanol of 6% were increased by 22.4%, 42.6%, 39.4%, 72.4%, 43.9%, 9.7%, 16.1% and 17.1% than that with the non-magnetic water, respectively. The detection limit of spectral analysis was reduced when the magnetized sample solution was analyzed.

Keywords Magnetizing solution; Ethanol; Physical property; Nebulization character; Spectrum intensity

(Received May 8, 2007; accepted Aug. 16, 2007)