

基于液体阴极放电源的等离子体原子发射光谱法测定碱金属元素 新型实验装置的搭建及应用 ——一种实现对发射光谱基础教学实验的替代探索

梁莹然, 王斐, 孙佳宝, 郑洪涛, 朱振利*

中国地质大学(武汉)材料与化学学院, 武汉 430000

摘要: 当前, 高等学校化学类专业本科教育阶段关于“仪器分析实验”教学中涉及的元素分析检测内容主要通过商品化大型仪器进行, 包括原子发射、吸收、荧光等, 它们能有效满足《高等学校化学类专业指导性专业规范》中关于分析仪器部分基础原理的教学需求。然而, 这些仪器均存在价格高昂、结构封闭等问题。基于以上不足, 我们结合液体阴极放电(SCGD)技术, 设计了便携式微等离子体-原子发射光谱装置的搭建与应用实验。该装置实现了原子发射光谱仪器的小型化, 并便于直观演示。在该实验中, 学生可以自主搭建装置并自行采集信号, 从而提高他们的动手能力以及对仪器构造和原子发射光谱原理的理解。该实验不仅可以实现多种元素的快速、灵敏分析和检测, 而且极大地降低了实验成本, 培养学生的学习兴趣和创新意识, 达到良好的教学效果。此外, 该实验方案极富趣味性, 有利于培养学生的创新思维和科研能力。与传统分析仪器相比, 改进后的仪器装置价格低廉, 易于实验教学推广, 从而增强学生的实验参与感, 提高教学效果。

关键词: 微等离子体; 原子发射光谱; 仪器小型化; 自主搭建

中图分类号: G64; O6

Construction and Application of a New Experimental Device for Determination of Alkaline Metal Elements by Plasma Atomic Emission Spectrometry Based on Solution Cathode Glow Discharge: An Alternative Approach for Fundamental Teaching Experiments in Emission Spectroscopy

Yingran Liang, Fei Wang, Jiabao Sun, Hongtao Zheng, Zhenli Zhu *

Faculty of Materials Science and Chemistry, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430000, China.

Abstract: In current undergraduate education for chemistry majors, the teaching experiments related to elemental analysis in the “Instrumental Analysis” course mainly rely on the use of commercial instruments such as Atomic Absorption Spectroscopy (AAS), Atomic Fluorescence Spectrometry (AFS), and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-OES). While these instruments effectively cover the teaching requirements for understanding the basic principles of analytical instruments, they are often expensive and have closed structures. To address these limitations, we designed a portable microplasma-atomic emission spectroscopy device based on Solution Cathode Glow Discharge (SCGD) technology, a cutting-edge development in the field. By constructing and utilizing this device, students can independently collect emission signals, thereby enhancing their practical skills and deepening their understanding of instrument structure and the principles of atomic emission spectroscopy. Furthermore, this

experimental approach is not only interesting but also fosters students' innovative thinking and scientific research abilities. Compared to traditional analytical instruments, the improved device is cost-effective and easily adaptable for laboratory teaching, thereby increasing students' engagement and improving overall teaching effectiveness.

Key Words: Microplasma; Atomic emission spectroscopy; Miniaturization of instruments; Self built

1 引言

目前高校内化学相关专业本科阶段实验教学多采用大型仪器开展元素的定性定量分析实验,如原子吸收光谱法(Atomic Absorption Spectroscopy, AAS)、原子荧光光谱法(Atomic Fluorescence Spectrometry, AFS)、电感耦合等离子体质谱法(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS)、电感耦合等离子体发射光谱(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy, ICP-OES)等。这些仪器具有准确、方便、快捷、高效的特点,便于实验的开展,然而在教学上仍存在的一些不足之处。首先,这些仪器消耗大量工作气体,其购置、运行、维护价格高昂,对教育经费投入要求较高,而且高压气体的使用也存在一定的安全隐患。大多数普通高校难以批量配备ICP仪器开展教学实验,导致大班制实验教学难以兼顾每位学生,学生的实验参与感不足。其次,这些大型仪器由进样系统、光源系统、分光系统、检测系统等多个部分组成,具有复杂的结构,然而这些商品化大型仪器通常采用一体式封装和盲盒式的设计,使学生难以理解其内部构造和抽象的实验原理。同时,这些商品化仪器高度集成化、自动化,使学生仅限于简单操作仪器,难以有效激发学生改进仪器和开发新研究方法的兴趣,进而达到理想的教学效果。

微等离子体是一种低温热不平衡等离子体,尺寸一般在毫米级,具有低功耗、低气耗、易于小型化等特点^[1]。作为光谱激发源,微等离子体具备诸多优点:结构简单、易于搭建,分析性能优良且具备潜在提升空间;尺寸小、功耗低、不使用高压钢瓶等,安全性高;易于模块化搭建、可移植性好,单个单元可以嵌入其他分析仪器中;操作简单,便于发展联用技术等^[2]。近年来微等离子体源在仪器小型化研发等领域引起了广泛兴趣,并已报道了多款便携式原子发射光谱仪。

本实验项目旨在通过学生自主搭建小型化的液体阴极放电微离子体发射光谱装置,并利用此装置上完成溶液中碱金属元素的定性定量分析。由于该装置简单,易于模块化,而且能够同时实现样品的引入和等离子体的激发,整个过程可视化,因此在教学实验中,可以促进学生对原子发射光谱元素分析检测原理及仪器结构的全面深刻理解。同时,该实验项目不仅可以强化学生对理论课知识体系的理解,还可以锻炼学生的动手能力,培养学生对于研制新仪器、开发新方法的科研兴趣与能力。此外,本实验引入碱金属尤其是锂元素的检测,可以为Li、K等液体矿产资源和医学样本检测提供新颖的技术手段,这对于满足国家关键矿产资源勘察重大战略需求和人民生命健康均具有重要意义。通过这个实验项目,学生也会被引导树立科学家精神,不断向分析科学研究广度和深度进军。

2 实验部分

2.1 实验原理

原子发射光谱的产生:气态原子或离子的核外最外层价电子获得足够的能量后,会从基态跃迁到各个不同激发态,处于激发态的电子不稳定,当它迅速返回到低能态时会释放出能量,若以光辐射的形式释放能量时会产生原子发射光谱。因为每种不同的元素具有自身特征波长的发射峰,故依据发射峰的波长可以识别不同的元素,完成物质的定性分析;而依据特征发射谱线的信号强度可以实现该元素的定量分析。

液体阴极辉光放电(SCGD):是将溶液作为放电阴极产生的一类辉光放电等离子体^[3]。通过施加高压,溶液中的金属离子 M^+ 经阴极溅射等作用转移至等离子体内,与其中的活性粒子作用,得到金属自由原子 M 。进一步地,产生的原子会与等离子体中的大量高能粒子发生剧烈碰撞,以吸收足够能量并被激发到高能态,金属原子 M 在高能态时十分不稳定,在极短的时间内就会向低能态跃迁,

与此同时就会自发辐射出待测金属元素的原子发射谱线^[4]。基于以上原理,通过SCGD与微型光谱仪联用,可以实现水体中部分金属元素的定性和定量分析。

图1给出了便携式液体阴极放电微等离子体原子发射光谱仪的装置示意图,主要由进样系统(注射泵/蠕动泵)、SCGD激发源(毛细管流出的液体作为阴极,钨棒作为阳极,两者串联上限流电阻与电源构成闭合回路)、信号检测系统(微型光谱仪)、信号处理与显示系统(电脑)、排废系统(蠕动泵)构成。

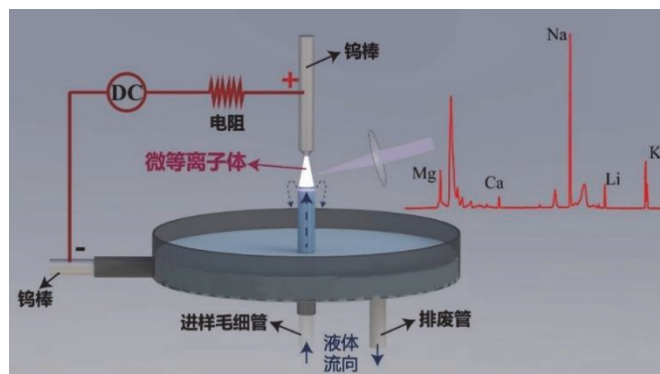


图1 液体阴极放电等离子体发射光谱(SCGD-OES)装置示意图

2.2 试剂

本实验所用主要试剂见表1。

表1 实验所用试剂及规格

试剂	规格	制造商
盐酸	优级纯	成都科隆化学试剂有限公司
硝酸	优级纯	成都科隆化学试剂有限公司
硫酸	优级纯	成都科隆化学试剂有限公司
钾标准储备液	GSBG62011-90 (1901)	北京纳克分析仪器有限公司
锂标准储备液	GSB04-1734-2004	北京纳克分析仪器有限公司
钙标准储备液	GSBG62012-90	北京纳克分析仪器有限公司
钠标准储备液	GSBG62004-90 (1101)	北京纳克分析仪器有限公司
镁标准储备液	GSBG62005-90 (1201)	北京纳克分析仪器有限公司

2.3 仪器和表征方法

本实验所用主要仪器见表2。

表2 实验所用仪器及规格

仪器	型号	制造商
蠕动泵	BQ80S	保定雷弗流体科技有限公司
高压直流电源	Kepco BHK2000-0.1MG	Kepco, USA
微型光谱仪	QE Pro或USB4000	Ocean Optics, USA
PE瓶	100 mL	湖北新城时代包装有限公司
聚四氟乙烯反应池	直径5 cm, 高3 cm	广州远途塑业有限公司
钨棒	直径 2 mm, 磨成尖端	江苏冠辉特种合金有限公司
容量瓶	250 mL	北京华威锐科化工有限公司
陶瓷管	直径1.6 mm	上海威屈贸易有限公司

2.4 实验步骤

2.4.1 仪器设备的搭建

如图2所示为SCGD-OES实验装置搭建的实物照片，根据图1中的装置原理图，可以很快完成搭建。具体而言，进样部分通过硅胶软管将蠕动泵与进样陶瓷管相连；SCGD部分主要由钨棒阳极和液体阴极、限流电阻以及直流电源构成(钨棒阳极与电源正极连接，阴极与电源负极连接，形成闭合回路)。放电距离通过调整钨棒阳极高度来实现。装置搭建完成后，首先设定好进样流速，然后开启蠕动泵，样品会随载流一起进入到陶瓷管(阴极部分)，施加直流电压后，钨棒阳极和陶瓷管流出的液体会产生等离子体。调整光谱仪的高度和位置，就可以采集到SCGD发射的光谱图。整个实验装置比较简单，也易于搭建，有助于学生更好地理解原子发射光谱的仪器结构。

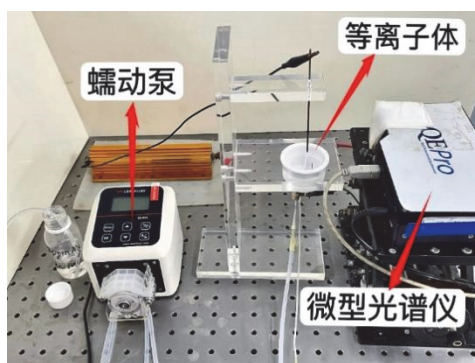


图2 SCGD-OES实验装置搭建图

2.4.2 溶液的配制

实验利用硝酸稀释Li标准物质为10、20、50、100、200、500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度的标液用于后续的定量分析，以及浓度为10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的K、Na、Ca、Mg溶液用于验证同时测定多种元素的可行性。

2.4.3 仪器性能验证

在系统稳定后开启电源会在钨棒阳极和液体阴极之间形成等离子体，溶液中的金属离子与其中活性电子作用产生金属原子，进一步受激发达到激发态，位于激发态的电子不稳定，又跃迁回基态或低能态，多余的能量以光的形式释放出来。不同金属元素的原子，其电子跃迁的能量不同，产生的焰色也不同^[5]。如图3所示，本实验以K、Na、Ca、Mg为例，分别记录了等离子体的形态。从图中可以清楚看出，不同金属离子原子发射得到的谱线不同，结合得到的光谱图，可以使学生更好地理解原子发射产生的原理。

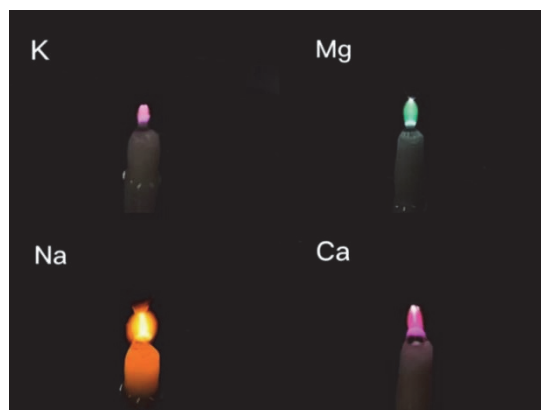


图3 K、Na、Ca、Mg溶液进样时SCGD等离子体的光谱形貌

以上均为单标溶液产生的等离子体，后续的实验配制了K、Na、Ca、Mg、Li的混合溶液并使用光谱仪观察到了如图4所示的原子发射峰。

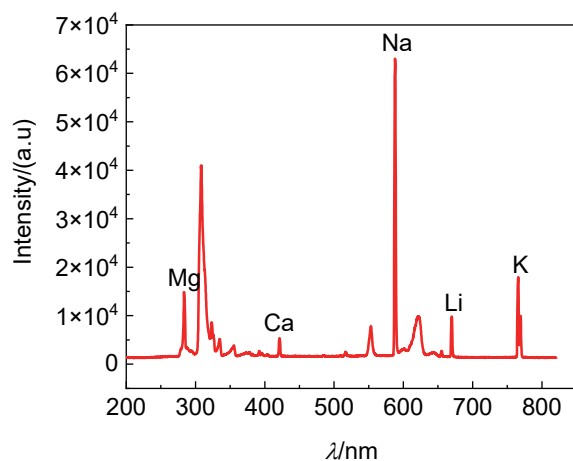


图4 混标溶液进样时SCGD得到的典型发射谱图

SCGD-OES方法具有多种元素同时分析的能力，图4给出了Mg、Ca、Na、K、Li等原子发射的谱线的发射谱图。此外，SCGD的谱图相对简单，因此可以用小型光谱仪实现上述元素的定性和定量分析。后续实验以Li元素为例，完成Li元素的条件优化和定量分析。

3 结果与讨论

3.1 硝酸pH优化

文献表明^[6]，ELCAD体系中的元素发射强度在酸性电解质中比中性盐电解质中更强，同时酸根离子的种类对元素发射强度也有影响。因此本实验首先对盐酸介质、硫酸介质和硝酸介质的Li溶液发射信号强度进行了对比，如图5a所示。在硝酸介质下信号强度最高，因此为了后续教学中可以更好地观察发射峰，本实验选取了硝酸作为电解液。

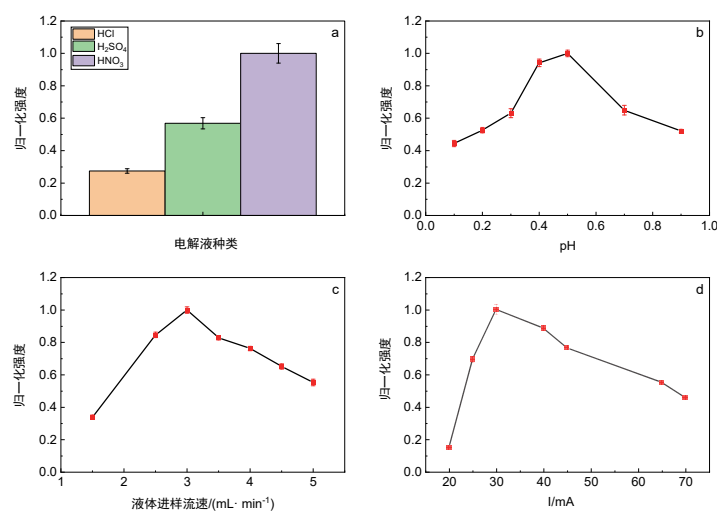


图5 SCGD-OES的条件优化

- (a) 电解液种类($I = 30 \text{ mA}$, 流速 $3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$); (b) pH ($I = 30 \text{ mA}$, 流速 $3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)
(c) 电流大小(pH = 0.5, 流速 $3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$); (d) 流速大小($I = 30 \text{ mA}$, pH = 0.5)

元素的发射强度与电解液的pH有一定关系。实验分别采用pH为0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.7、0.9的硝酸稀释Li的标准溶液并对信号进行了归一化处理，如图5(b)所示，pH为0.1–0.5时，随着硝酸pH的增加，信号强度在增加；pH为0.5–0.9时，随着硝酸pH的增加，信号强度在不断减弱。为了方便后续实验的研究选择硝酸pH为0.5作为最佳值进行后续实验。

3.2 放电电流优化

SCGD激发源采用恒定电流模式工作，并通过串联一定阻值的电阻以达稳定放电。SCGD激发源是在大气压下，以进样溶液为一极，金属为一极，通过向电极间施加高压，从而导致电极间的气体发生放电所产生^[7]。大量的气体分子会消耗等离子体能量，在电流较低时直流放电很容易熄灭而无法正常工作；但放电电流也不能过高，因为SCGD激发源中大量的电子会轰击金属阳极，电流过高会导致阳极红热，进而会加快损耗电极，不利于SCGD激发源长期稳定工作，大幅度缩减其使用寿命。研究发现，当电流低于20 mA时辉光放电微等离子体稳定性差，并且很容易熄灭，难以用于样品的检测；而当电流高于40 mA时会导致很严重的阴极溅射，使样品检测背景光谱干扰过高，不利于信号采集。信噪比在较低电流条件下优于较高电流，并在30 mA达到最佳信噪比。因此，综合考虑放电状态、稳定性、信噪比等因素，选择电流30 mA作为下一步实验的电流条件。

3.3 样品流速优化

实验中在pH为0.5的HNO₃条件下优化了Li样品的进样流速。如图5(d)所示，流速范围在1.5–3.0 mL·min⁻¹之间，Li的发射信号随溶液进样流速增大基本成线性增大，这是由于进样流速增大使得引入SCGD源的分析物增多。而在3.0–5.0 mL·min⁻¹之间，Li的发射信号随HNO₃溶液流速增大而逐渐减小，这是因为进样流速过大使得样品不能被有效地引入SCGD中，因此使得信号减弱。

3.4 SCGD-OES分析性能测试

在优化条件下(放电电流为30 mA，硝酸pH为0.5，样品流速为3.0 mL·min⁻¹)，我们评估了仪器的分析性能。如图6a所示，锂元素的检出限(由 $C_m=3s/m$ 计算得出)为20.8 μg·L⁻¹。其中 s 为11个空白值的标准偏差， m 为标准曲线的斜率。该检出限可满足本科化学实验教学需求。同理，在最优条件下测得钙元素的检出限为0.20 mg·L⁻¹。

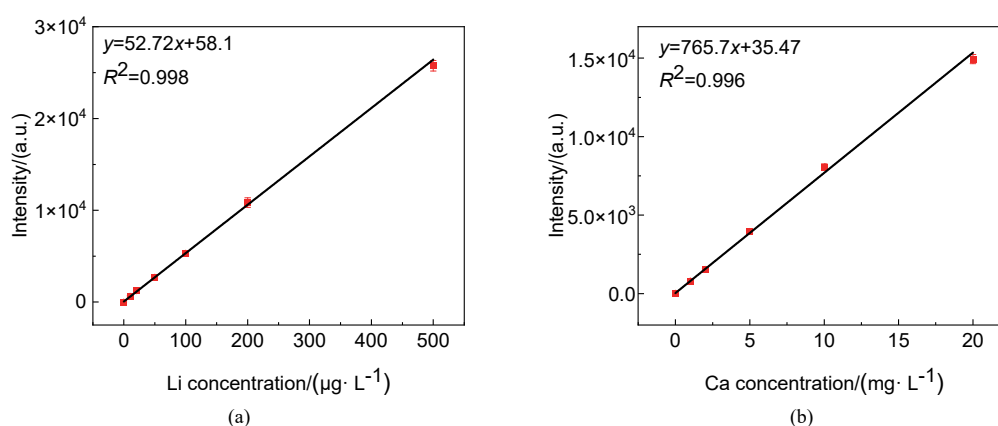


图6 在优化条件下SCGD-OES得到的Li元素(a)、Ca元素(b)的线性拟合曲线

3.5 实际样品测试

3.5.1 测血清中的Li、Ca

血清中各元素含量与人体健康密切相关。例如，Ca元素是人体的必需元素，在参与骨骼与牙齿的形成和强化神经系统的传导功能等方面具有重要作用。现有研究也表明Li元素摄入过量会导致恶心呕吐、腹泻厌食、肌肉无力、损害神经系统；摄入不足会引起胃肠道疾病以及心脑血管疾病。而且，碳酸锂是双相情感障碍的金标药物，但是锂药治疗有效范围狭窄(2.8–7.0 mg·L⁻¹)，临床治疗时

需对患者频繁进行血锂浓度监测, 避免出现因锂药剂过量引起的中毒反应^[8]。因此, 利用此方法检测人体内Li、Ca等元素的含量有着重要意义。本实验中实际样品测试, 可以选用双相情感障碍患者服药后的血清稀释样品或者模拟血清样品, 表3给出了几例服用锂药血清样品的检测结果, 如表3所示, 自搭建仪器装置测定元素含量的精密度可以控制在1%–3%水平, 而且其测量结果与ICP-OES吻合较好, 误差可以控制在5%–7%水平。这些结果表明, 搭建的仪器可以很好地满足血清样品Li、Ca的测试需求。

表3 血清样品测试结果*

样品编号	Li		Ca	
	测试值	ICP-OES	测试值	ICP-OES
1	2.39 ± 0.05	2.31 ± 0.01	92.3 ± 2.7	92.4 ± 0.4
2	3.97 ± 0.08	4.14 ± 0.09	97.8 ± 1.0	97.6 ± 1.1
3	3.44 ± 0.04	3.68 ± 0.04	94.0 ± 1.2	99.0 ± 1.0
4	1.96 ± 0.02	2.04 ± 0.01	107.0 ± 2.6	102.0 ± 0.5

*以上数据单位均为 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

3.5.2 测盐湖卤水中的Li、K

K元素是作物生长的三大必须营养元素之一, 在保障粮食安全, 促进农业绿色可持续发展, 提高作物抗逆性等方面具有重要作用。但长期以来, 我国钾肥资源短缺, 对外依赖度高。Li元素被称为“白色石油”, 是自然界中最轻、密度最小的金属, 是现代电池的重要组成部分, 普遍应用于工业生产中。目前世界锂盐总产量的80%来自盐湖卤水^[9]。因此勘察和利用富含Li、K的盐卤资源具有重要的战略意义。本次实验对稀释1500倍的新疆某盐湖样品进行测试, 测试结果与ICP-OES吻合较好, 图7为盐湖样品中Li、K含量的测试谱图。

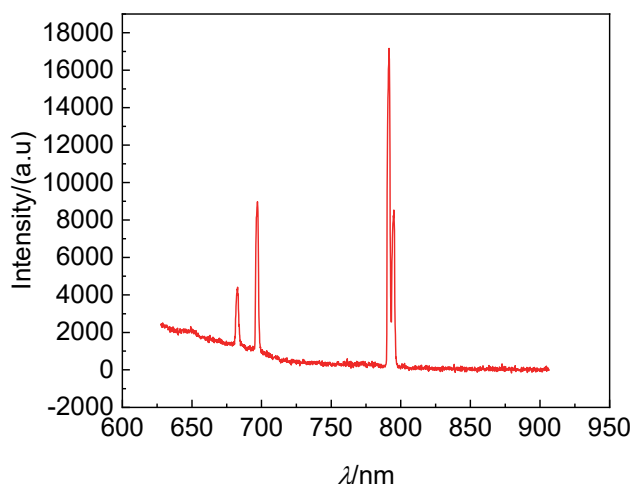


图7 盐湖样品Li、K含量的测试谱图

4 结语

本实验设计针对传统分析仪器教学对实验原理及仪器构造的表达或呈现时存在的“盲盒”等问题, 基于液体阴极放电技术, 通过设计加工不同模块, 搭建了小型化的液体阴极放电微等离子体发射光谱装置, 实现了碱金属元素的定性和定量分析, 可满足学生从装置搭建到样品测试的完整仪器

分析实验流程。

本实验的教学优势：(1) 操作性强，本实验关键部分可以设计为模块化，易于学生操作。(2) 参与感强，自搭建装置成本低廉，试剂与元器件便宜易得，可实现批量购买，增强学生实验参与感。(3) 可视化、体验感佳，自主完成装置搭建和样品测试，整个仪器装置搭建及测量可视化，利于学生深入理解实验原理，明晰仪器内部构造。(4) 激发兴趣与好奇心，可以通过学生自主搭建仪器提高其学习兴趣并激发学生探索实验的好奇心。(5) 绿色环保安全，常压辉光放电无易燃易爆隐患，限流电阻控制较低放电电流，具有较高的安全性。

实验学时说明：实验总时长为4学时，学生可采用线上线下相结合的方式，学习实验原理及仪器构造，熟悉组装搭建步骤，采集待测样品；课堂内，学生完成现场实验装置的搭建、性能测试以及样品检测。

5 创新点及特色说明

- (1) 自搭建仪器：激发学生学习兴趣，锻炼学生动手能力，有利于培养学生在教学中的主体地位；
- (2) 成本低廉：仪器元器件便宜易得，利于在本科基础仪器教学实验中推广；
- (3) 模块化、可视化：装置模块化，易于搭建，结构清晰可见，便于深入理解实验原理。

参 考 文 献

- [1] 杨春. 氢气辅助辉光放电发射光谱检测砷、锑的方法研究及仪器研制[博士学位论文]. 武汉: 中国地质大学(武汉), 2023.
- [2] Yang, C.; Wang, L.; Zhu Z. L.; Jin, L. L.; Zheng, H. T.; Belshaw, N. S.; Hu, S. H. *Talanta* **2016**, *155*, 314.
- [3] 杨春, 姚思琪, 郑洪涛, 朱振利. 光谱学与光谱分析, **2019**, *39* (5), 1366.
- [4] He, Q.; Zhu, Z. *Appl. Spectrosc. Rev.* **2014**, *49* (3), 249.
- [5] 陈晓峰, 吴勇. 大学化学, **2013**, *28* (5), 77.
- [6] 张真, 汪正, 邹慧君, 施鹰. 大学化学, **2013**, *41* (10), 1606.
- [7] 俞洁, 张志超, 陆泉芳, 朱淑雯, 张晓敏, 王星, 杨武. 分析测试学报, **2019**, *38* (2), 213.
- [8] 刘丰奎, 祖文川, 周晓萍, 刘聪, 刘盼西, 汪雨. 光谱学与光谱分析, **2019**, *39* (4), 1252.
- [9] 郑丽宁. 福建地质, **2004**, *23* (1), 38.