

原子光谱测定中表面活性剂对铅锌矿粉末悬浮液雾化效率的影响

何昌璟¹, 刘文涵^{1*}, 滕渊洁^{1*}, 郑存江², 胡勇平², 刘江美¹

(1. 浙江工业大学化学工程学院, 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 浙江 杭州 310014;

2. 浙江省地质矿产研究所, 浙江 杭州 310007)

摘要: 采用悬浮液进样进行原子光谱测定,可以减少样品前处理和不用酸碱化学试剂,是一种绿色化学的发展方向。本文采用表面张力仪对聚丙烯酸钠、聚氧化乙烯、六偏磷酸钠、柠檬酸三钠等表面活性剂与铅锌矿粉末组成悬浮液的表面张力进行测定,利用火焰原子吸收光谱法的雾化装置进行了雾化效率的考察和优化选择。随着表面活性剂浓度的增加,水溶液和悬浮液的雾化效率均增大,当达到一定浓度时,雾化效率增幅趋缓并达到最大值,不同表面活性剂具有不同变化趋势。对于聚氧化乙烯制备的悬浮液,在2 g/L浓度时具有最高的雾化效率;而聚丙烯酸钠在5 g/L浓度时具有更高的雾化效率,可达20%。表明表面活性剂能改善悬浮液的稳定性并提高雾化效率,可以应用于原子光谱的测定。

关键词: 铅锌矿; 原子光谱法; 表面活性剂; 表面张力; 雾化效率

中图分类号: O657.31; **文献标识码:** A

铅锌矿富含金属元素铅和锌等,用途广泛,我国有着丰富的资源。为充分利用该矿产资源,需对其成分进行全面的分析检测^[1]。目前电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)和原子吸收光谱法(AAS)已成为该地质样品的主要检测方法之一,样品前处理是测定中的一个重要步骤,传统的样品前处理方法有酸溶碱熔法等^[2],这些方法都需要用到强酸、强碱等化学试剂,对环境具有一定的影响。

悬浮液进样测定技术是将样品粉末通过试剂均匀悬浮在水溶液中,再直接进入原子光谱分析仪器进行分析测定的方法,与传统酸碱前处理相比,其最大限度地减少了样品前处理时的酸碱使用量以及占污和易挥发组分的损失,有效地降低了环境污染和样品的处理时间,符合绿色分析化学的理念^[3]。一般采用添加表面活性剂(分散剂)来提高样品粉末的分散性,从而达到制备均一稳定的悬浮液^[4-6]。以悬浮液或悬浊液为进样溶液的雾化方法,是ICP-OES和AAS等仪器测定中可以采用和接受的最方便的原子化方法。不同的雾化效率会导致进入焰炬的原子量不同,进而影响焰炬的状态以及检出限

与灵敏度^[7-8]。针对悬浮液进样,汪正等^[9-10]对等离子体的激发温度、电子密度以及其中的颗粒行为做了研究;Parsons等^[11-12]研究了基体对检测结果的影响;吴士定等^[13]研究了背景干扰的消除方法;周晓萍等^[14]研究了基体有机物对蜂蜜样品试液提升量和喷雾状态的影响。但不同的样品其表面性状和活性不同,会影响悬浮液的稳定性和雾化效率,因而对于不同的样品需要进行悬浮液的选择和优化试验。本文针对广东凡口和云南兰坪的铅锌矿样品采用多种表面活性剂制备成悬浮液,并利用FAAS的气压喷雾装置,对不同表面活性剂不同浓度下的铅锌矿粉末制备的悬浮液进行了雾化效率的研究,获得了制备其稳定悬浮液的最佳选择,为进一步分析测定建立了基础。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

MX-F 匀浆机(USA, SCIOLOGEX. LLC), DCA-315 表面张力仪(USA, Thermo Cahn), 日立 18-180 原子吸收光谱仪(Japan, HITACHI LTD.)及其

收稿日期: 2015-09-10; 修回日期: 2016-03-07; 接受日期: 2016-05-20

基金项目: 浙江省公益性技术应用研究(分析测试)计划项目(2015C37068); 浙江省科技计划重大科技专项(2013C1152)

作者简介: 何昌璟, 硕士研究生, 从事光谱分析研究。E-mail: hcj1206@126.com。

通讯作者: 刘文涵, 教授, 主要从事仪器分析、光谱电化学分析等的教学及研究工作。E-mail: liuw@zjut.edu.cn。

通讯作者: 滕渊洁, 理学博士, 主要从事光谱电化学分析等的教学及研究工作。E-mail: yuanjieteng@zjut.edu.cn。

仪器配套的专用雾化装置,AL204 电子天平(上海,梅特勒-托利多仪器),KQ-100DB 数控超声波清洗器(江苏,昆山市超声仪器有限公司)。

聚丙烯酸钠(USA, Aldrich, 平均分子量 5100), 聚氧化乙烯(上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 平均分子量 500 万), 六偏磷酸钠(上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 平均分子量 611.77), 柠檬酸三钠(成都化学试剂厂, 平均分子量 294.10), 广东凡口铅锌矿粉末(粒径约 1~5 μm), 云南兰坪铅锌矿粉末(粒径约 1~5 μm)。所用试剂均为分析纯级或以上, 实验用水为 18.3 M Ω ·cm 超纯水, 由 HUMAN UP 900 型超纯水仪器制得。

1.2 实验方法

分散液配制:用超纯水将六偏磷酸钠、柠檬酸三钠、聚丙烯酸钠配制质量浓度分别为 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0 g/L 的水溶液;将聚氧化乙烯配制成质量浓度为 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0 g/L 的水溶液备用。

悬浮液制备:称取 0.010 g 铅锌矿粉末至 10 mL 容量瓶中, 分别以不同浓度的分散液定容。超声 10 min, 以匀浆机混匀悬浮液, 进行雾化测试。

雾化效率测试:将制备的分散液和悬浮液, 在火焰原子吸收分光光度计上进行雾化效率的测试, 用压缩空气喷雾装置, 将测试液喷入雾化器, 同时用以水作为液封的量筒收集雾化室中排出的废液, 计算雾化效率为 $(V_1 - V_2)/V_1$ 。其中, V_1 为进入雾化装置的试液的体积, V_2 为废液体积, 单位 mL, 平行测试 3 次。

2 结果与讨论

2.1 固体粉末悬浮液直接进样原子化方法

为了使粉末样品直接进入原子光谱仪器进行测定, 以减少样品前处理的酸碱试剂。将经处理后的超细样品粉末分散在加有表面活性剂的水溶液中, 形成悬浮液, 利用气压喷雾装置将悬浮液吸喷入原子化系统, 再进行光谱测定。在水溶液中利用表面活性剂的亲水和疏水基团与样品粉末作用, 使样品粉末分散在水溶液中形成悬浮液, 同时表面活性剂的加入会影响到溶液的表面张力以及喷雾时的雾化效率, 因而需要对不同浓度的表面活性剂和形成的悬浮液以及雾化效率进行考察和优化选择。依据安全、高效、经济的原则, 经过对多种表面活性剂制备的悬浮液的沉降和稳定性试验后, 选择聚氧化乙烯、聚丙烯酸钠、六偏磷酸钠、柠檬酸三钠为分散剂, 进

一步做表面张力和雾化效率的探讨, 表 1 为所考察的表面活性剂的临界胶束浓度(CMC), 以考察 CMC 对雾化效率的关系和影响。

表 1 表面活性剂的临界胶束浓度 CMC(26 $^{\circ}\text{C}$)

Table 1 The critical micelle concentration of surfactant (26 $^{\circ}\text{C}$)

试剂	平均分子量	CMC 实测值 (g/L)	CMC 理论值 ^[15-16] (g/L)
柠檬酸三钠	294.10	2.0	-
六偏磷酸钠	611.77	2.0	1.3
聚氧化乙烯	500 万	1.5	0.7
聚丙烯酸钠	5100	4.0	3.5

2.2 表面活性剂不同浓度对水溶液表面张力的影响

为了考察固体粉末悬浮液和水溶液中加入表面活性剂, 对溶液表面张力的影响, 测试了不同表面活性剂浓度在 26 $^{\circ}\text{C}$ (室温) 时水溶液的表面张力, 结果如图 1 所示。从表面张力曲线的变化趋势的拐点处, 可得该条件下表面活性剂临界胶束浓度的测得值 CMC, 列于表 1。加入少量表面活性剂即可降低水的表面张力, 达到拐点后继续增加表面活性剂, 表面张力反而增加或趋于不变走平。六偏磷酸钠以及柠檬酸三钠水溶液在浓度为 0.0~2.0 g/L 之间时, 表面张力随浓度增加而减小, 浓度继续增加, 表面张力不再有明显变化趋于平稳。聚氧化乙烯与聚丙烯酸钠水溶液在浓度分别为 0.0~1.5 g/L、0.0~4.0 g/L 之间时, 其表面张力随浓度的增加而明显减小, 然后表面张力随着浓度的增加不再减小反而有所增大。进一步试验了表面活性剂的不同浓度对分散液雾化效率的影响。

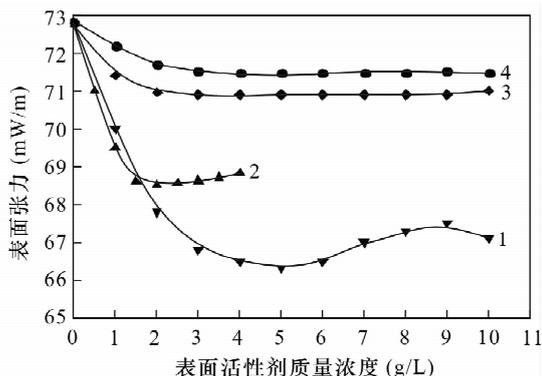


图 1 表面活性剂不同浓度与水溶液表面张力的关系

Fig. 1 Different concentrations of surfactants and the relationship between the surface tension of the aqueous solution

1—聚丙烯酸钠;2—聚氧化乙烯;3—六偏磷酸钠;4—柠檬酸三钠。

2.3 表面活性剂不同浓度对水溶液雾化效率的影响

为了考察水溶液的表面张力对其雾化效率的影响,测试了不同表面活性剂浓度在 26℃ 时水溶液的雾化效率,结果如图 2 所示。随着表面活性剂浓度的增大,六偏磷酸钠和柠檬酸三钠水溶液的雾化效率略有增大;聚氧化乙烯的浓度在 0.0 ~ 1.5 g/L 之间时,雾化效率随浓度的增大而增大,当浓度大于 2.5 g/L 后,雾化效率随浓度的增大而有所减小。对于聚丙烯酸钠水溶液的雾化效率,在浓度为 0.0 ~ 5.0 g/L 之间时,随浓度的增大而增大,在浓度为 5.0 g/L 时相对有最大的雾化效率达 20.5%,浓度再增大雾化效率略微下降。一般在表面活性剂的 CMC 处附近,试液的雾化效率趋于最大。雾化效率的增大,是由于表面活性剂的加入,溶液表面张力下降,使气溶胶微粒平均直径减小,雾化量增加,提高了雾化效率^[17]。表面活性剂的质量浓度超过一定范围后,其雾化效率随着浓度的增大反而开始减小,认为是由于分散剂粘度^[18]的增加而导致的。因而在 CMC 浓度以下有利用雾化效率的提高。

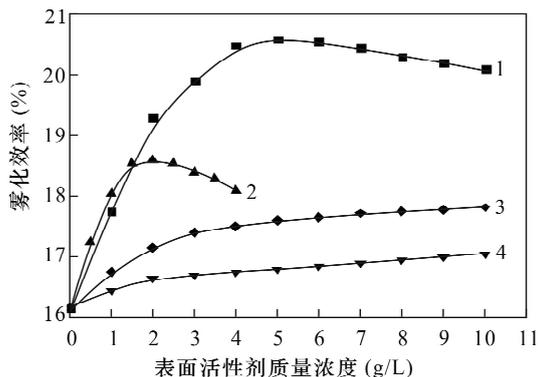


图 2 不同浓度表面活性剂的雾化效率

Fig. 2 The atomization efficiency of different concentrations of surfactant

聚丙烯酸钠;2—聚氧化乙烯;3—六偏磷酸钠;4—柠檬酸三钠。

2.4 表面活性剂不同浓度对铅锌矿实样悬浮液雾化效率的影响

进一步考察了不同浓度的表面活性剂与实际样品铅锌矿粉末组成的悬浮液在室温下的雾化效率,结果如图 3 所示。结合图 2、图 3 可以看出,悬浮液的雾化效率随表面活性剂浓度的变化趋势与纯表面活性剂水溶液大致相同,但是在相同表面活性剂的浓度下,悬浮液的雾化效率略小于表面活性剂水溶液的雾化效率,认为是由于体系中加入矿物粉体后,使

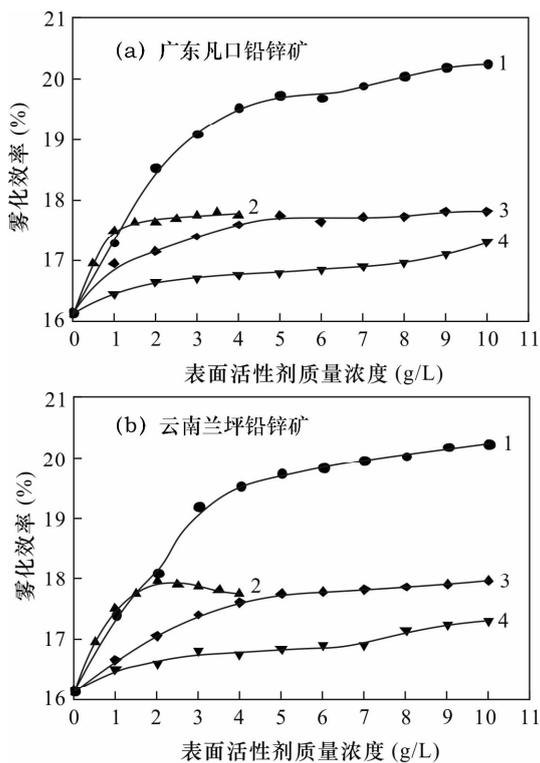


图 3 广东凡口(a)和云南兰坪(b)铅锌矿悬浮液雾化效率
Fig. 3 The atomization efficiency of the slurry of in (a) Guangdong Fankou and (b) Yunnan Lanping lead-zinc mines

1—聚丙烯酸钠;2—聚氧化乙烯;3—六偏磷酸钠;4—柠檬酸三钠。

得试液稳定性降低,微粒表面吸附表面活性剂分子以及水分子,降低了表面活性剂的有效浓度,同时微粒在重力作用下有沉降的趋势,导致雾化效率降低。同样的质量浓度下,以聚丙烯酸钠或聚氧化乙烯为分散剂的悬浮液的雾化效率明显大于以六偏磷酸钠或柠檬酸三钠为分散剂的悬浮液的雾化效率。当表面活性剂的质量浓度小于 2.0 g/L 时,以聚丙烯酸钠或聚氧化乙烯为分散剂的悬浮液的雾化效率相差不多,但是表面活性剂的浓度继续增大,以聚氧化乙烯为分散剂的悬浮液的雾化效率明显大于以聚丙烯酸钠为分散剂的悬浮液的雾化效率。由此,对于铅锌矿而言,采用聚氧化乙烯或聚丙烯酸钠作为分散剂可以得到较好的雾化效率;当采用较高浓度配制悬浮液时,聚丙烯酸钠比聚氧化乙烯有更高的雾化效率。

3 结论

用聚丙烯酸钠、聚氧化乙烯、六偏磷酸钠和柠檬酸三钠等表面活性剂能够与铅锌矿粉末样品制备成一定时间 (> 20 min) 下稳定的悬浮液,并能提高原

子光谱测定时的雾化效率。随着表面活性剂浓度的增加,水溶液及悬浮液的雾化效率增大,达最大值后,浓度继续增加,其雾化效率反而减小,最大雾化效率一般表现在临界胶束浓度 CMC 附近。由于不同的样品其表面性状和活性不同,选择合适的表面活性剂种类和浓度,有利于提高悬浮液的稳定性和雾化效率,对悬浮液进样的光谱测定能起到一定的增敏作用。所建立的方法可用于铅锌矿等样品的原子光谱测定,其样品前处理方法具有操作简单、环境友好符合绿色分析化学发展的方向。

4 参考文献

- [1] 孟时贤,邓飞跃,杨远,等.电感耦合等离子体发射光谱法测定铅锌矿中 15 个主次量元素[J].岩矿测试,2015,34(1):48-54.
Meng S X, Deng F Y, Yang Y, et al. Simultaneous Determination of 15 Elements in Lead-Zinc Ore by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 34(1): 48-54.
- [2] 文家波,商丹,宋婉虹,等.电感耦合等离子体发射光谱法测定铝土矿中镓-酸溶和碱熔预处理方法比较[J].岩矿测试,2011,30(4):481-485.
Wen J B, Shang D, Song W H, et al. Quantification of Gallium in Bauxites by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry-Comparison of Sample Pretreatment Methods between Alkali Fusion and Acid Dissolution [J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(4): 481-485.
- [3] 刘春晓,刘英,藏慕文.悬浮液进样 ICP-AES 测定铝土矿中的铁、镁、硅、钙和钛[J].分析实验室,2004,23(3):34-36.
Liu C X, Liu Y, Zang M W. Analysis of Fe, Si, Mg, Ca, Ti in Bauxite Powders by a Slurry Sampling Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometric Method [J]. Analytical Laboratory, 2004, 23(3): 34-36.
- [4] 汪正,邱德仁,陶光仪,等.悬浮液雾化进样感耦等离子体基本参数研究 I. 等离子体激发温度测定[J].光谱学与光谱分析,2009,29(3):793-796.
Wang Z, Qiu D R, Tao G Y, et al. Study of Fundamental Parameters of Inductively Coupled Plasma with Slurry Nebulization—I. Excitation Temperature Determination [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009, 29(3): 793-796.
- [5] 钱建刚,吴锦屏,顾惕人.非离子表面活性剂的吸附机理和表面胶团化对二氧化硅悬浮液稳定性的影响[J].高等学校化学学报,1996,17(6):933-938.
Qian J G, Wu J P, Gu T R. The Mechanism of Adsorption of Nonionic Surfactants on CAB-O-SIL and the Effects of Surface Micellization on the Stability of Silica Suspension [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 1996, 17(6): 933-938.
- [6] 王舜,赵振国,刘迎青,等.表面活性剂的吸附对在水中氧化铝微粉悬浮体稳定性的影响[J].北京大学学报(自然科学版),1988,34(6):735-740.
Wang S, Zhao Z G, Liu Y Q, et al. The Effect of Adsorption of Surfactants on Stability of Suspension of Alumina Powders [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 1988, 34(6): 735-740.
- [7] 郇延富,郑健,冯国栋,等.等离子体原子光谱分析中溶液样品雾化进样方法的新进展[J].分析化学,2003,31(4):490-495.
Huan Y F, Zheng J, Fen G D, et al. New Advances in Solution Sample Introduction Methods for Plasma Atomic Spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2003, 31(4): 490-495.
- [8] 金泽祥,艾军,郑毅,等.超声雾化和气动雾化在原子吸收光谱法和 ICP 发射光谱法中的性能比较[J].光谱学与光谱分析,1987,7(6):67-72.
Jin Z X, Ai J, Zheng Y, et al. Performance Comprison of Pneumatic and Ultrasonic Nebulisations in FAAS and ICP-AES [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 1987, 7(6): 67-72.
- [9] 汪正,邱德仁,陶光仪,等.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[J].光谱学与光谱分析,2009,28(5):1402-1404.
Wang Z, Qiu D R, Tao G Y, et al. Study of Fundamental Parameters of Inductively Coupled Plasma for Slurry Nebulization—II Electron Density Determination [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009, 28(5): 1402-1404.
- [10] 张军焯,汪正,杜一平,等.悬浮液进样电感耦合等离子体发射光谱中颗粒的输运和蒸发行为[J].分析化学,2011,39(5):658-663.
Zhang J Y, Wang Z, Du Y P, et al. Transportation and Evaporation Behavior of Suspension Particle for Slurry Nebulization Introduction in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2011, 39(5): 658-663.
- [11] Parsons P J, Slavin W A. Rapid Zeeman graphite furnace atomic absorption spectrometric method for the determination of lead in blood [J]. Spectrochimica Acta Part B, 1993, 48B (6-7): 925-928.
- [12] Navarro J A, Granadillo V A, Parra O E, et al. Determination of lead in whole blood by graphite furnace atomic absorption spectrometry with matrix modification

- [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1989, 4 (5): 401-406.
- [13] 吴士定, 周晓萍. 石墨炉原子吸收法直接测定含盐调味品中铅[J]. 理化检验(化学分册), 1997, 33(1): 27-28.
Wu S D, Zhou X P. Graphite Furnace Atomic Absorption Method of Direct Determination of Lead in Salt Seasoning [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 1997, 33(1): 27-28.
- [14] 周晓萍, 吴士定. 火焰原子吸收光谱法直接测定蜂蜜制品中锌[J]. 光谱学与光谱分析, 1996, 16(2): 63-66.
Zhou X P, Wu S D. Direct Determination of Zine in the Product of Honey by FAAS [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 1996, 16(2): 63-66.
- [15] 刘光启, 马连湘, 刘杰. 化学化工物性数据手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 380.
Liu G Q, Ma L X, Liu J. Chemistry and Chemical Properties Datasheet [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 380.
- [16] 印永嘉. 物理化学简明手册[M]. 北京: 高等教育出版社, 1988: 336.
Yin Y J. Handbook of Physical Chemistry Data [M]. Beijing: Higher Education Press, 1988: 336.
- [17] 张悟铭, 严正银, 王俊德. 火焰原子吸收光度法中表面活性剂作用的探讨[J]. 分析化学, 1991, 19(1): 47-50.
Zhang W M, Yan Z Y, Wang J D. Effect of Surfactant on Flame Atomic Absorption Spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 1991, 19(1): 47-50.
- [18] 陈金忠, 周永利, 郭庆林, 等. 乙醇添加剂对 ICP 光源等离子体辐射的增强效应[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(1): 183-187.
Chen J Z, Zhou Y L, Guo Q L, et al. Enhancing Effect of Ethanol Additive on the Plasma Emission in ICP Source [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2008, 28(1): 183-187.

Effect of the Surfactants on Atomization Efficiency of Lead Zinc Mineral Powder During the Detection by Atomic Spectrometry

HE Chang-jing¹, LIU Wen-han^{1*}, TENG Yuan-jie^{1*}, ZHENG Cun-jiang², HU Yong-ping²,
LIU Jiang-mei¹

- (1. State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology, College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China;
2. Zhejiang Institute of Geology and Mineral Resources, Hangzhou 310007, China)

Abstract: Suspension sampling atomic spectrometry is a kind of the developing green analytical chemistry methods, because it can reduce sample pretreatment process and avoid using the acid and alkali chemical reagents which will produce environmental pollution. The surface tension of suspension coming from polyacrylic acid sodium, polyethylene oxide, sodium hexametaphosphate and sodium citrate with lead zinc mineral powder was detected by surface tension instrument. At the same time, the atomization efficiency was evaluated and optimized using atomizer in Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS). The atomization efficiency of the aqueous solution and dispersants was enhanced with the increasing of surfactants concentration and it achieved the maximum at some concentration. And different surfactants have different variation tendency. The results show that the polyethylene oxide prepared suspension with 2 g/L surfactant concentration has a relatively high atomization efficiency. However, the sodium polyacrylate prepared suspension with 5 g/L surfactant concentration has higher atomization efficiency which can even reach to 20%. It could be inferred that the surfactants improve the stability of suspensions and atomization efficiency which could be applied in the detection by atomic spectroscopy.

Key words: lead zinc ore; Atomic Spectrometry; surfactant; surface tension; atomization efficiency