

气泡对流动注射峰形的影响及其干扰消除

李锦昕^① 刘国均
地矿部物化探研究所 河北廊坊 102849

摘要 研究了流动注射分析中气泡产生的原因、气泡形成吸收峰的原因及其峰的形状,并给出了气泡在不同温度下的吸收峰。讨论了消除流路体系中气泡的方法,指出用反压圈增大流路体系的压强是消除气泡干扰最简便的方法,并列举了用反压圈消除气泡的实例。

关键词 气泡 反压圈 流动注射分析

在早期连续流动分析的发展过程中,气泡起着重要作用。Skeggs^[1]首先将气泡引入流路中,以达到限制试样间相互扩散的目的。但气泡的引入带来了如下的缺点:由于气泡的可压缩性,导致液流流动不稳定;液流不能瞬时起动和停止;气泡的体积难于控制等。这些缺点影响了气泡间隔的连续流动分析在分析中的应用。流动注射分析(FIA)把试样以试样塞的形式注入到管道的试剂载流中,废弃了用气泡间隔样品的方法,克服了上述缺点。由于气泡的引入会干扰 FIA 信号的检测,严重时甚至使测定不能进行,所以在 FIA 系统中应当避免产生气泡。本文对 FIA 流路中气泡的产生及其影响作了详细研究,并提出一种避免产生气泡的简单方法——采用反压圈消除气泡。

1 气泡产生的原因

1.1 从流路体系外吸入气泡

a. 当流路系统的接头气密性不好,例如泵管内径较大时,直接与聚四氟乙烯管相连接,流路体系容易进入气泡;b. 蠕动泵具有吸液能力,会将气泡引入流路中,特别是试样先经过阀和采样环,后经过蠕动泵;c. 阀的两层接触面封闭程度差也会将气体带入流路

体系中。

1.2 在流路体系内产生气泡

流路体系中气泡的形成有以下几种:a. 反应需要加热,而所用试剂溶液和载流未经除气,在此情况下当温度升高时,气体在溶液中的溶解度下降(见表 1),释出气泡,同时溶液的饱和蒸气压增大,溶液本身蒸发也会形成气泡;b. 注入的溶液为易挥发性物质,如乙醇、浓氨水等;c. 试剂溶液不稳定,见光分解并产生气体,如过氧化氢;d. 反应产物有气体产生,例如试样在酸性或碱性载流中形成 CO₂、SO₂、HCN、HF、NH₃ 等气体。

表 1 各种气体在水中的溶解度^{[2]①}

温度℃	N ₂	O ₂	H ₂	CO ₂	空气
0	2.354	4.889	2.148	171.3	2.918
10	1.861	2.802	1.955	119.4	2.284
20	1.545	3.102	1.819	89.8	1.868
25	1.434	2.831	1.754	75.9	1.708
40	1.184	2.306	1.644	53.0	
60	1.023	1.946	1.600	35.9	
70	0.977	1.833	1.600		
80	0.958	1.761	1.600		
V _释 /V _溶 ^②	33.2	37.8	8.8		

① 在 101.3 kPa 下的溶解度。② 温度由 25℃ 升高到 80℃ 时,释放出的气体体积与 25℃ 时溶解的气体体积百分比。

① 李锦昕 男,工程师,现在中国石油天然气管道科学研究院工艺室工作,邮编:102849。

2 气泡吸收峰的形状

2.1 气泡产生吸收的原因

含有气泡的溶液经流通池时, 光线通过气泡, 光的方向会发生如图 1 的变化。光线(L_1)由水相进入气相时, 折射线(L_3)偏离法线, 反射线(L_2)指向流通池壁被池壁吸收, 当入射角(i)大时, 会发生全反射, 而被全部吸收。折射线(L_3)在气相进入水相时, 同样会产生折射线(L_5)和反射光(L_4), 因此入射光 L_1 经过气泡后, 最终形成 L_2 、 L_3 、 L_4 、 L_5 的光线, 它们的方向偏离了 L_1 的方向, 指向流通池壁, 被流通池壁反射或吸收, 形成正峰。

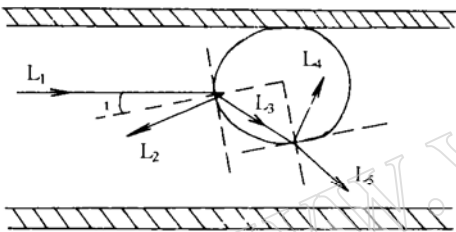


图 1 光在气泡界面上的反射与折射

2.2 气泡在不同结构的流通池上的吸收峰

在流动注射光度分析中, 常用两种流通池, 如图 2 所示。气泡在两种流通池中表现的形式不同, 更容易通过 Z 形流通池。气泡直径小于流通池的直径时会形成图 3-1 的吸收峰。当气泡大到形成气柱, 将载流隔断时会形成图 3-2 的吸收峰。气泡通过 U 形流通池时(图 2)有时会在 B 处滞留, 气泡会由小变大, 然后经 A 处流出, 其吸收峰如图 3-3, 基线在漂移。长时间在 B 处滞留的气泡, 其吸收峰为图 3-4, 此时需要将流通池取出, 清除气泡。为了克服 U 形流通池滞留气泡的缺点, 目前多数已使用改进后的 U 形流通池(见图 2), 以减少气泡的滞留。由于气泡产生的吸收峰叠加在基线和测量峰上, 因而干扰测量的进行。

2.3 不同温度下气泡的吸收峰

在 FIA 中, 常用加热来加快反应速度,

提高分析的灵敏度。为直观地研究不同气泡产生的吸光度, 按图 4 的流路进行测定(流动注射仪为日立 K-1000), 流通池为 Z 形。在没有反压圈的条件下, 600 nm 处测得不同温度下去离子水的吸光度变化, 如图 5 中曲线 1~6。随着温度的升高, 溶解的气体被释放出的量越来越大, 因此温度过高时影响分析测定。

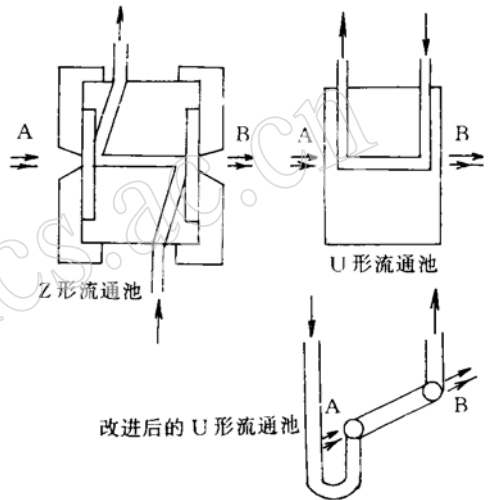


图 2 分光光度法中常用的两类流通池

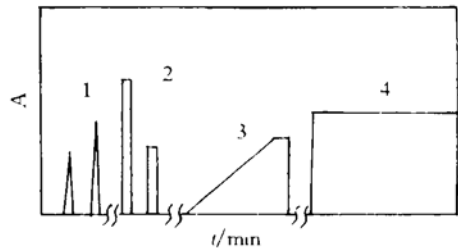


图 3 气泡形成的吸收峰

3 流路体系中气泡的消除方法

3.1 克服流路体系外引入的气泡

将聚四氟乙烯膜绕在螺旋接头上或聚四氟乙烯管的头上, 可以克服 1.1 节 a 项引入的气泡。对于 1.1 节 b 项引入的气体可尽量由试样先被蠕动泵吸入, 再经阀进入采样环来克服。1.1 节 c 项引入的气泡采用经常清

洗阀的两层接触面,以免由于灰尘或试剂、反应物的残留物干后形成的固体物质在阀的切换过程中,损坏接触面导致阀的漏液和进气。

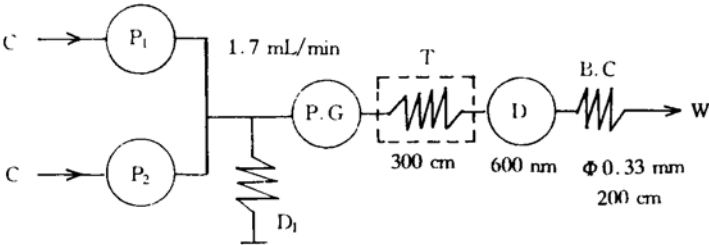


图 4 加温体系的流动注射分析

P_1 、 P_2 - 柱塞泵; D_1 - 缓冲器; $P.G$ - 压力表; T - 加热器; D - UV - 15020(日立); $B.C$ - 反压圈; C - 去离子水; W - 废液。

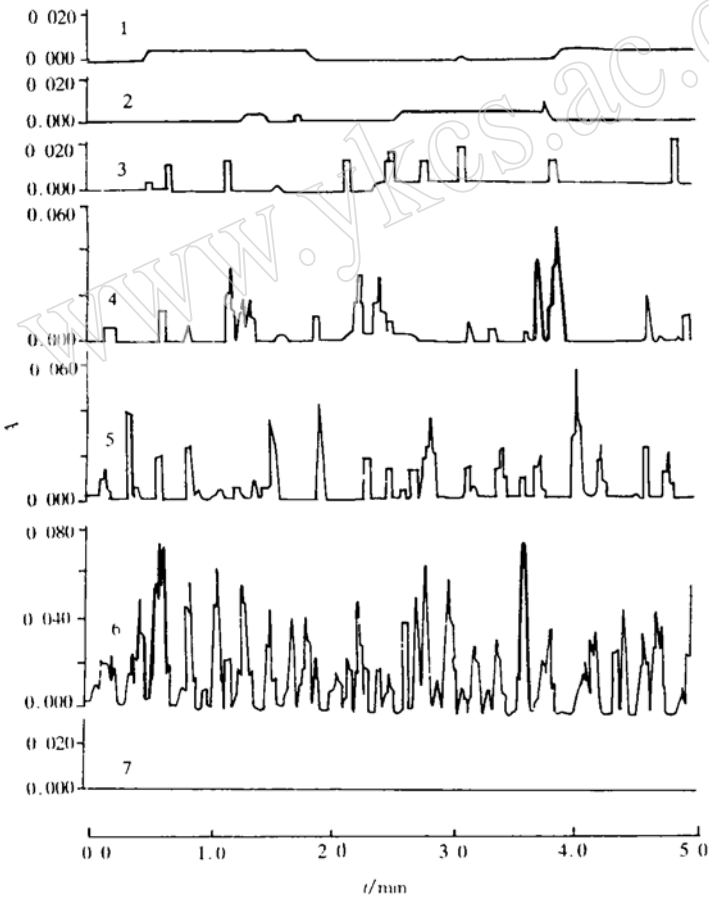


图 5 不同条件下气泡产生的吸收峰

曲线 1~6 - 无反压圈,温度分别为 55℃、60℃、65℃、70℃、75℃、80℃;曲线 7 - 有反压圈,温度为 85℃。

3.2 克服流路体系中产生的气泡
试剂溶液为不易挥发溶液,反应温度低
于 40℃,一般试剂溶液在未预除气的条件下,可以进行分析测定,不会产生气泡。当反

应需要加高温度时,如 $50\sim 100^{\circ}\text{C}$, 可以用下面几种方法防止或消除气泡的产生。① 用置于试剂、载流贮存瓶和泵之间的自动除气装置(日立 K-1000 的选购件, 结构不详), 进行连续除气。文献[3]中的除气装置只能除去试剂、载流中的气泡, 除不掉其溶解的气体。② 用图 6 的吸气装置在测量前对所用溶液进行除气。用超声波清洗器振荡溶液, 用吸气器减小气瓶内部的压强来除去溶液中溶解的气体。该方法不适合于易挥发、易分解溶液的除气。③ 用置于检测器前的气液分离装置除气, 目前在 FIA 中用得很少。④ 用计算机进行假峰自动识别, 剔除气泡吸收峰^[4]。⑤ 用反压圈增大流路体系的压力, 消除溶液中气泡。

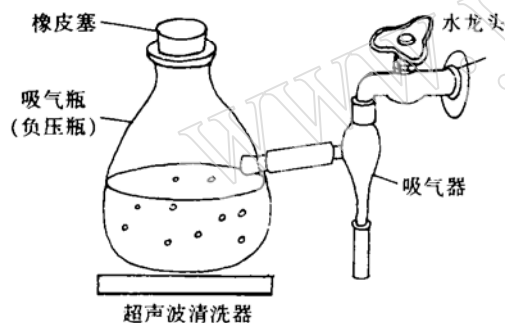


图6 吸气装置

3.3 反压圈除气法

压力增大, 溶液不易挥发, 同时增大了气体在水中的溶解度, 使气体不易析出。在流通池后面加上反压圈可以增大流路体系中的压力, 常用的反压圈的内径有 0.25 mm 、 0.33 mm 和 0.50 mm , 长度在 $10\sim 800\text{ cm}$ 。在图 4 的流路中, 用内径为 0.33 mm 、长 200 cm 的反压圈可以使流路体系的压强由无反压圈时的 $1.96\times 10^5\text{ Pa}$ 增加到 $7.85\times 10^5\text{ Pa}$, 在加温到 85°C 时, 基线的变化范围 $\leq$

0.002 A , 如图 5 中曲线 7。实验表明: 系统压强为 $7.85\times 10^5\text{ Pa}$, 加温到 100°C 时无气泡干扰。压强为 $12.75\times 10^5\text{ Pa}$, 加热温度为 150°C 时无气泡干扰。用柱塞泵注入溶液时, 利用反压圈可使流路体系的压强达到 $12.75\times 10^5\text{ Pa}$, 压强超过此值, 可能会损坏流通池。利用反压圈消除流路中的气泡比上述任何一种方法都方便。

4 反压圈除气泡法在分析中的应用

4.1 反压圈在加温体系中的应用

在利用 5-Cl-PADAB 与 Co 在酸性介质中形成红色络合物建立的痕量 Co 的反向流动注射分析中, 加热温度为 60°C 时, 灵敏度提高 20% (与 20°C 相比)^①, 用 $\Phi 0.25\text{ mm}$ 、长 300 cm 的反压圈可使体系的压强由无反压圈时的 $3.92\times 10^5\text{ Pa}$ 增加到 $9.81\times 10^5\text{ Pa}$, 不但消除了气泡的影响, 而且可以减小试样的分散, 提高分析的灵敏度。钒钼试剂 III-抗坏血酸体系催化的灵敏度受反应温度影响明显, 选择反应温度为 90°C 的流动注射光度法测定钒^[5], 无反压圈时, 测定无法进行。采用 $\Phi 0.25\text{ mm}$ 、长 100 cm 的反压圈, 体系的压强为 $7.85\times 10^5\text{ Pa}$, 测量过程中无气泡形成。

4.2 反压圈在易挥发溶液体系中的应用

在光度分析中, 最常用的易挥发性溶液是乙醇。在流动注射分光光度法同时测定化探样品中的痕量金、铀中^[6], 利用金、铀与 4,4-四乙基二胺二苯甲基硫酮 (TEDAT) 形成的络合物吸收波长不同而建立了金、铀同时测定。由于 TEDAT 不溶于水, 其溶液只能是一定浓度的乙醇溶液, 乙醇浓度越高, 灵敏度越高。文中采用 0.2 g/L TEDAT-680 mL/L 乙醇溶液, 为了克服乙醇挥发产生的气泡对流动注射测定的影响, 用 $\Phi 0.25$

① 李锦昕. 流动注射峰形研究与流动注射分光光度法测定化探样品中的痕量金、铀、碘、钴. 硕士论文. 1992, 37.

mm、长 100 cm 的反压圈,使体系的压强达 6.08×10^5 Pa。为了研究不同浓度的乙醇-水体系中折射率对流动注射峰形的影响^[7],文中利用反压圈来达到注入无水乙醇也无气泡干扰的目的。

5 参考文献

- 1 Skeggs L T. New Dimensions in Medical Diagnoses. *Anal Chem*. 1966, 38(6):31A.
- 2 Charles D, Hodgman M S. Handbook of Chemical and Physics. 38H. Chemical Rubber Publishing Co. USA, 1956~1957, 1607.
- 3 李锦昕, 刘国均, 赵秀梅. 日立 K-1000 流动注射分析仪柱塞泵系统的改进. 分析测试仪器通讯. 1994, 4(4):32.
- 4 陈家桂. 流动注射光度分析中在线便携式数据处理系统. 第3届全国流动注射分析学术报告会. 北京:1991, 9:71.
- 5 刘国均, 李锦昕, 赵秀梅. 流动注射催化光度法测定化探样品中痕量钒. 分析化学. 待发表.
- 6 刘国均, 李锦昕. 反相流动注射分光光度法同时测定化探样品中的痕量金和铊. 地质实验室. 1995, 11(1):1.
- 7 李锦昕, 刘国均, 马惠昌. 折射率对流动注射峰形影响的研究. 分析科学学报. 1995. 11(1):23.

(收稿日期:1995-02-11, 修回日期:1995-08-26)

Effect of Air Bubbles on the Peak Shapes and Elimination of the Interferences in Flow Injection Analysis

Li Jinxin, Liu Guojun

(Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Langfang, Hebei, 102849)

Air bubble formation and its absorption peaks in flow injection analysis are studied in this paper. The effect of temperature on the shapes of absorption peaks and the methods for elimination of air bubbles in flow injection analysis are also discussed. The results show that increasing the pressure in flow system by using a back pressure coil is the simplest way to eliminate air bubbles. Some applications are also given.

Key words: air bubbles, back pressure coil, flow injection analysis