

相对峰吸收法测定几种元素在乙炔-空气火焰中的原子化度*

郑 衍 生

(吉林大学化学系)

摘 要

本文提出以相对峰吸收法测定元素在乙炔-空气火焰中的原子化度, 并讨论了方法的理论基础。采用 Cu 作参考元素, 测定了 Na、Mg、Cr 和 Mo 等元素在乙炔-空气火焰中的原子化度。另外, 还研究了火焰组成和测量高度对四种元素的吸光度的影响, 以及对 Na 和 Mg 的原子化度的影响。实验表明, 这两个因素对原子化度都有影响, 而火焰组成的影响较大。所以, 原子化度是一个相对的数值, 它与测量条件有密切关系。

在火焰原子吸收法中, 测量信号直接依赖于原子化度, 即自由原子分数 β 。因此, 原子吸收光谱分析的灵敏度, 直接与 β 值的大小有关。而火焰气体组成和测量高度的变化, 将会引起 β 值的改变^[1]。所以, 在火焰原子吸收法中要获得好的分析结果, 必须严格控制火焰气体的燃烧条件。测量火焰中的原子化度, 以及对它与火焰气体组成和测量高度的关系的了解, 为在实际工作中更好地应用和掌握火焰原子吸收光谱分析是有益的。

原子化度的定义, 首先是由 De Galan^[2] 等人明确提出的, 并用绝对积分吸收法测定了乙炔-空气火焰中 22 种元素的 β 值。这个方法的主要缺点是在测定原子化度时, 计算过程中要用到一些参数, 如雾化效率、气体的流速和喷雾溶液的提升速度等, 且对它们的测量较为困难, 准确性也较差。Zeegers^[3] 等人提出用相对积分吸收法测定了乙炔-空气火焰中 8 种元素的 β 值, 克服了上述困难, 随后这方面工作日益增多。

Koirtyoaham 和 Pickett^[4] 采用通常的原子吸收分析中所用的空心阴极灯作光源, 以绝对峰吸收法测定了乙炔-空气和乙炔-N₂O 火焰中 16 种元素的 β 值。这个方法同样存在与绝对积分吸收法相似的缺点。Willis^[5,6] 等人采用积分吸收法和峰吸收法, 测定了乙炔-空气和乙炔-N₂O 火焰中 12 种元素的 β 值, 并讨论了用此两种方法测得的

本文于1980年7月9日收到。

* 本文曾在中国化学会1980年全国分析化学学术交流会上宣读。

β 值差异的原因。本工作提出以相对峰吸收法测定乙炔-空气火焰中 Na、Mg、Cr 和 Mo 等四种元素的 β 值, 采用 Cu 作参考元素。同时, 在火焰气体组成与测量高度对 Na 和 Mg 的原子化度的影响方面, 也作了一定的研究。实验表明, 只有在一定的火焰气体组成和测量高度下, 讨论 β 值才有实际意义。

(一) 理论基础

原子吸收光谱分析法是基于测量相对吸收, 透射光强(I_t)与入射光强(I_0)之比有

$$\frac{I_t}{I_0} = \frac{\int_0^\infty E, \exp(-K, L) d\nu}{\int_0^\infty E, d\nu} \quad (1)$$

这里 K , 是频率为 ν 的原子蒸气的吸收系数, L 是吸收层的厚度; E , 是光源的辐射能。

Walsh^[7]提出采用锐线光源, 峰吸收测量法, 但要假定具有以下三个条件:

1. 锐线光源的发射线半宽度要比火焰中原子蒸气的吸收线半宽度窄很多;
2. 光源发射线的最大值与火焰中原子的吸收线的最大值是一致的;
3. 吸收线的轮廓只由 Doppler 和 Lorentz 效应所决定。

这时吸收系数 K , 可以写成 Voigt 函数的形式:

$$K, = K_0 H(a, \omega) \quad (2)$$

$$H(a, \omega) = \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-y^2)}{a^2 + (\omega - y)^2} dy \quad (3)$$

(2)式中 K_0 是中心吸收系数(或称峰值吸收系数), 它与火焰中单位体积内吸收气体的原子总数($N_{\text{总}}$)之间有以下关系:

$$K_0 = \frac{2\lambda_0^2}{\Delta\lambda_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{\pi e^2}{mc^2} N_{\text{总}} f \frac{g_i \exp(-E_i/KT)}{Z(T)} \quad (4)$$

这里 $\Delta\lambda_D$ 是谱线的 Doppler 半宽度, e 是电子电荷, m 是电子的质量, c 是光速, λ_0 是吸收线中心的波长, g_i 是 i 能级的统计权重, E_i 是 i 能级的能量, K 是 Boltzman 常数, T 是火焰温度, $Z(T)$ 是原子的配分函数, f 是吸收线的振子强度。

$$(3) \text{ 式中: } a = \frac{\Delta\nu_L}{\Delta\nu_D} (\ln 2)^{1/2}, \quad (5)$$

$$\omega = \frac{2(\nu - \nu_0)}{\Delta\nu_D} (\ln 2)^{1/2}, \quad (6)$$

$$y = \frac{2\delta (\ln 2)^{1/2}}{\Delta\nu_D} \quad (7)$$

这里 a 是衰减系数, ω 是相对于中心频率 ν_0 的光谱频率(以 Doppler 半宽度为单位), y 是积分变量, $\Delta\nu_L$ 是谱线的 Lorentz 半宽度, δ 是离 $(\nu - \nu_0)$ 点的可变距离。

基于上述三点假定, 同时应用 Beer 定律, 当原子浓度较低时, 将(1)式和(2)式结合得到吸光度为:

$$A = 0.43 K_0 H(a, 0) L \quad (8)$$

将(4)式代入(8)式得:

$$A = 0.43 \frac{2\lambda_0^2}{\Delta\lambda_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{\pi e^2}{mc^2} \frac{g_i \exp(-E_i/KT)}{Z(T)} N_{\text{总}} fLH(a, 0) \quad (9)$$

这里 $H(a, 0)$ 是相应于吸收线中心 ($\omega = 0$) 的 Voigt 函数值。吸收气体的原子总数 ($N_{\text{总}}$) 与分析溶液的浓度之间有以下关系^[8]:

$$N_{\text{总}} = \frac{Q\epsilon\beta N_A C_M}{MV A^*} \times 10^{-6} \quad (10)$$

这里 Q 是分析溶液的消耗速度 (g/sec), ϵ 是雾化效率, M 是原子量, V 是燃料气体上升速度 (cm/sec), A^* 是火焰的横截面积 (cm²), β 是原子化度, N_A 是 Avogadro 常数, C_M 是分析溶液浓度 (ppm)。

将(10)式代入(9)式, 由于原子吸收光谱分析中吸收线用共振线, 而共振线是下能级起始于基态的电子跃迁, (9)式中 E_i 是电子跃迁的下能级的能量, 故 E_i 为零。则得:

$$A = \frac{0.43 \times 2\lambda_0^2}{\Delta\lambda_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{\pi e^2}{mc^2} \frac{g_0}{Z(T)} \frac{Q\epsilon\beta N_A}{MV A^*} fLH(a, 0) LC_M \times 10^{-6} \quad (11)$$

当用参考元素作比较时, 取相同的吸光度, 都等于 0.0044 (即 1% 吸收), 这时相应的浓度为特征浓度。则由(11)式得

$$\beta_1 = \left(\frac{\lambda_{02}}{\lambda_{01}}\right)^2 \left(\frac{\Delta\lambda_{D1}}{\Delta\lambda_{D2}}\right) \left(\frac{g_{02}}{g_{01}}\right) \left(\frac{Z_1(T)}{Z_2(T)}\right) \left(\frac{f_2}{f_1}\right) \left(\frac{M_1}{M_2}\right) \left(\frac{H_2(a, 0)}{H_1(a, 0)}\right) \left(\frac{C_{M2}^*}{C_{M1}^*}\right) \beta_2 \quad (12)$$

这里脚注 1 表示待测元素、2 表示参考元素, C_M^* 是特征浓度。只要知道吸收线的 a 值, 求得相应的 $H(a, 0)$ 值, 同时在实验中测得特征浓度, 利用(12)式就可计算出待测元素的相对原子化度。在 Posener^[9] 的工作中计算了不同的 ω 和 a 值时的相应 $H(a, \omega)$ 值。在表 1 中转列了 $\omega = 0$ 时 a 从 0.4—1.0 间的 $H(a, 0)$ 值。表 2 列出了 Cu、Na、Mg、Cr 和 Mo 等五种元素的一些要用的数据。

表 1 $\omega = 0$ 时不同 a 值的相应 $H(a, 0)$ 值

a	$H(a, 0)$	a	$H(a, 0)$
1.0	0.42758	0.65	0.54618
0.95	0.44164	0.60	0.56780
0.90	0.45653	0.55	0.59093
0.85	0.47233	0.50	0.61569
0.80	0.48910	0.45	0.64225
0.75	0.50694	0.40	0.67079
0.70	0.52593		

表 2 元素的测量波长 f 和 a 值

元 素	波长(Å)	$Z(T)/g_0$	$f^{[11]}$	$\Delta\lambda_D$ (Å)	$a^{[12,13]}$	$H(a, 0)$
Cu	3247	1	0.34	0.015	0.5	0.616
Na	5889	1	0.67	0.044	0.8	0.489
					0.4	0.671
Mg	2852	1	1.31	0.021	0.4	0.671
Cr	4254	1.04	0.08	0.021	0.54	0.596
	3579	1.04	0.3	0.018	0.58	0.578
Mo	3132	1.01	0.2	0.011	0.61*	0.564

* 由 Parsons 等人给出的 Doppler 和平均的 Lorentz 半宽度计算得到^[10]

(二) 实验部分

采用沈阳分析仪器厂产 WYX-401 型原子吸收分光光度计。光谱带宽 4.2 Å。在狭缝前安装有宽 3mm、高 3mm 的光圈, 以便记录火焰的任一高度的小体积的吸光度。槽形燃烧器缝隙宽为 0.5mm、长 10cm。Cu、Na 和 Mg 用氯化物, 而 Cr 和 Mo 分别用 $K_2Cr_2O_7$ 和 $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ 配制水溶液。辅助气流速为 5.9 l/min, 助燃气流速为 5.4 l/min, 乙炔气流速为 0.9—2.8 l/min。喷雾溶液的时间以 6 分钟计算, 平均流速为

2.8 l/min. 灯电流均为 5 mA.

目前作为参考元素,多数是采用 Ag、Cu 和 Na. 一般认为它们在乙炔-空气火焰中基本上是完全原子化的. 我们采用 Cu 作参考元素. 为了消除电离对 Na 的原子化度的影响,在 Na 溶液中加入 1000ppm 的 Cs. 采用每种元素的 8—10 个标准溶液来制作工作曲线,利用工作曲线的斜率来测定特征浓度. 然后利用(12)式计算原子化度 β , 所得的结果与文献的数值比较列于表 3.

表 3 原子化度 β 的实验值的比较

元素	波长 (Å)	空气/乙炔	测量高度 (mm)	本工作	乙炔/空气					
					积分吸收法 [2] [3] [13]			绝对峰吸收法 [6] [4]		
Cu*	3247	6.6		1.00	0.98	1.00	0.46	0.51	0.38	
Na	5889	6.6	7	1.06($\alpha=0.8$), 0.78($\alpha=0.4$)	1.00	—	0.98	0.57($\alpha=0.8$) 0.43($\alpha=0.4$)	0.68	
Mg	2852	6.6	7	0.77($f=1.81$), 0.64($f=1.50$)	0.59	0.64	—	1.00	1.09	
Cr	4252	6.6	7	0.43	0.064	0.065	—		0.54	
	3579			0.30						
Mo	3132	6.6	5	0.060						

* 铜的空气/乙炔和测量高度随着改换待测元素而调到相应的位置.

为了观察火焰气体组成和测量高度对原子化度的影响,我们作了吸光度对空气与乙炔的流速比和测量高度的依赖关系的试验,所得结果列于图 1—5. 同时对 Na 和 Mg 在不同的火焰气体组成和测量高度下的原子化度进行了测定,其结果列于表 4.

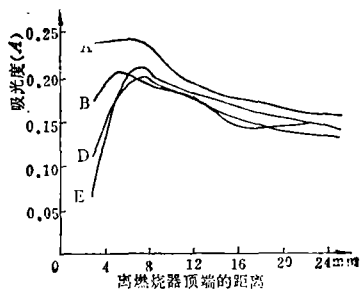


图1 Cu 的吸光度与测量高度的关系

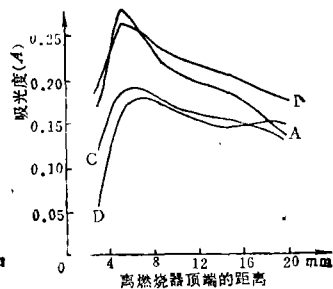


图2 Na 的吸光度与测量高度的关系

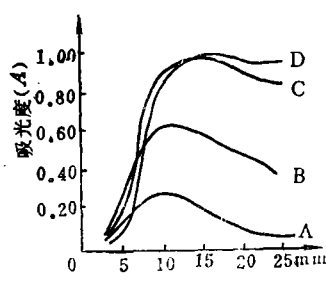


图3 Mg 的吸光度与测量高度的关系

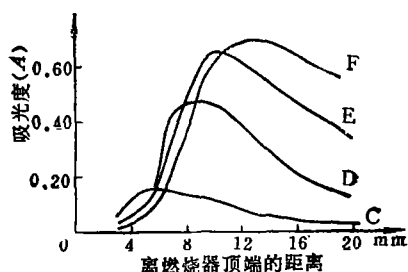


图4 Cr 的吸光度与测量高度的关系

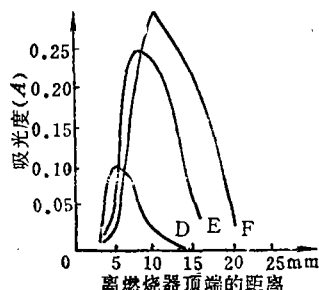


图5 Mo 的吸光度与测量高度的关系

图 1—5 中空气/乙炔: A. 12.6; B. 8.7; C. 6.6; D. 5.1; E. 4.0; F. 3.1.

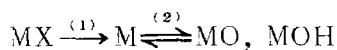
表4 不同的空气与乙炔流速比和测量高度下 Na 和 Mg 的原子化度

空气/乙炔	测量高度 (mm)	Na (未加 Cs)		Na (加1000ppmCs)		Mg	
		$\alpha=0.8$	$\alpha=0.4$	$\alpha=0.8$	$\alpha=0.4$	$f=1.81$	$f=1.50$
11.3 0.9 = 12.6	5	0.72	0.52	0.94	0.69	0.20	0.17
	7	0.65	0.48	1.01	0.74	0.25	0.21
	10	0.52	0.38	0.98	0.71	0.24	0.20
	15	—	—	—	—	0.19	0.16
11.3 1.3 = 8.7	5	0.61	0.45	0.99	0.72	0.22	0.18
	7	0.81	0.59	1.03	0.75	0.42	0.35
	10	0.84	0.61	0.92	0.67	0.76	0.63
	15	—	—	—	—	0.79	0.66
11.3 1.7 = 6.6	5	0.80	0.58	0.78	0.57	0.37	0.30
	7	0.79	0.57	1.06	0.78	0.77	0.64
	10	0.81	0.59	0.90	0.65	0.65	0.54
	15	—	—	—	—	0.83	0.69

(三) 讨论

从图1—5可以看出,火焰气体组成和测量高度变化时, Cu 的吸光度在离燃烧器顶端 15mm 以上变化不大, 因此用 Cu 作参考元素。假定它的原子化度为 1, 在不同的火焰气体组成和测量高度下测定其他元素的原子化度是合适的。Na 的吸光度受上述的二个因素的影响也较小, 因此原子化度变化不大。乙炔-空气火焰的温度, 一般为 2400°K 左右, 在这个温度下 Na 是会产生一定的电离, 引起原子化度的降低。当加入 1000ppm Cs 之后, 可以消除电离的影响, 使原子化度增加。表 4 中所列的 Na 的原子化度, 表明当加入 1000 ppm Cs 之后 Na 是完全原子化的。从本实验的结果来看, 由于电离影响引起 Na 的原子化度降低平均约为 30%。

对于 Mg、Cr 和 Mo 的情况, 它们的吸光度随火焰气体组成和测量高度变化的影响是较大的。Mg 在空气与乙炔流速比较大时, 形成 MgO, Mg OH 和 Mg(OH)₂ 的可能性大, 使得 Mg 的原子化度较小。当空气与乙炔的流速比减到 8.7 时, Mg 的原子化度随测量高度增加而加大, 可以增加三倍。在火焰中的原子化过程, 可考虑分两个阶段, 即



在氧化物或氢氧化物形成之前, 原试样的盐解离导致自由金属原子的产生, 这是阶段 (1)。而自由原子可能与火焰中 O, OH 基化合形成相应的化合物, 是阶段 (2)。空气与乙炔流速比值大时有利于反应 (2), 此比值降低则有利于 (2) 的逆向反应, 即有利于产生更多的自由原子, 使原子化度增加。在一定的空气与乙炔流速比之下, 从图 6 曲线 A 可知, 随着测量高度的增加, 火焰温度升高。温度高有利于相应的氧化物或氢氧化物的解离。在空气与乙炔流速比为 8.7 时, Mg 的原子化度是随测量高度增加而加大。但是, 在空气与乙炔流速比提高到 14.1 时, 从图 6 曲线 B

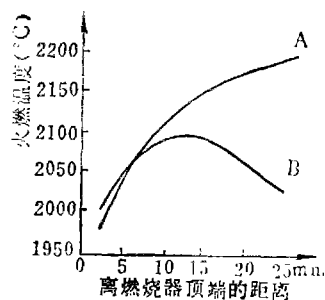


图6 火焰温度与火燃高度的关系

- A. 空气:乙炔=15.5:2.5=6.2
B. 空气:乙炔=15.5:1.1=14.1

可见,在离燃烧器顶端10mm左右,火焰温度有最高点,高度继续增加火焰温度反而降低。因此,在空气与乙炔流速比为12.6时,在测量高度为7mm和10mm时Mg的原子化度有较大值,高度升至15mm时,Mg的原子化度略有降低。而Cr和Mo的吸光度随火焰组成和测量高度变化的影响较大,在文献〔15、16〕中已有报导,此二元素均需用富焰进行分析。尤其是Mo必须选择合适的空气与乙炔流速比,才有可能用乙炔-空气火焰来分析。我们没有作详细的试验,有待今后进一步研究。

从以上讨论可知,原子化度是一个相对的数值,它与测量条件有着密切的关系。因此,在文献中所列的数值,由于测量条件不同,彼此间有较大的差别是不足为奇的。只有指明具体的测量条件,原子化度的数值才有实际意义。所以,在Koirtiyoham等〔17〕工作中采用表观原子化度一词是较为合适的。

参 考 文 献

- 〔1〕 Smyly, D.S., *et al.*, *Spectrochim. acta.*, 26B, 521 (1971).
- 〔2〕 Galan, L.De., *et al.*, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, 7, 251 (1967).
- 〔3〕 Zeegers, P.J., *et al.*, *Spectrochim. acta.*, 24B, 243 (1969).
- 〔4〕 Koirtiyoham, S.R., *et al.*, *Proc. of the 13-th colloquium spectroscopicum internationale*, 270, Ottawa (1967).
- 〔5〕 Willis, J.B., *Spectrochim. acta.*, 26B, 177 (1971).
- 〔6〕 Willis, j.B., *ibid.*, 25B, 487 (1970).
- 〔7〕 Walsh, A., *ibid.*, 7, 108 (1955).
- 〔8〕 Snelleman, D.W., *ibid.*, 23B, 403 (1968).
- 〔9〕 Posenor, D.W., *Australian J. Phys.*, 12, 184 (1959).
- 〔10〕 Parsons, M.L., *et al.*, *Appl. Spectroscopy.*, 20, 223 (1966).
- 〔11〕 Robinson, J. W., *Handbook of spectroscopy*, 1, CRC Press, 809 (1974).
- 〔12〕 Hinné, Einer., *et al.*, *J. Opt. Soc. Am.*, 47, 156 (1957).
- 〔13〕 Halls, D.J., *Spectrochim. acta.*, 32B, 397 (1977).
- 〔14〕 Halls, D.J., *Anal. Chim. acta.*, 88, 69 (1977).
- 〔15〕 David, D.J., *Nature Lond.*, 197, 1109 (1960).
- 〔16〕 Allan, J.E., *Spectrochim. acta.*, 18, 259 (1962).
- 〔17〕 Koirtiyoham, S.R., *et al.*, *ibid.*, 26B, 349 (1971).

DETERMINATION OF THE DEGREE OF ATOMIZATION IN AIR-ACETYLENE FLAME USING RELATIVE PEAK ABSORPTION TECHNIQUE

Zheng Yansheng

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun)

ABSTRACT

In this article the relative peak absorption technique for the determination of degree of atomization in air-acetylene flame was proposed and its theoretical basis was discussed as well. The degree of atomization of Na, Mg, Cr and Mo in air-acetylene flame was measured with Cu as a reference element. The effect of the flame composition and height on absorbance for four elements and the degree of atomization of Na and Mg were investigated. It was shown that both of these two factors can influence the degree of atomization, but the influence of flame composition is larger than that of its height. Therefore, the degree of atomization is a relative value which varies with the condition of measurement.