

杯电极溶液法光谱光源中物质 蒸发与弧温的研究^{*†}

李 诗 铨 何 怡 贞

(中国科学院金属研究所)

提 要

杯电极溶液电弧法无论应用在金属或非金属样品的光谱分析中,都受到光谱工作者们越来越多的注意,为了更进一步提高它的分析灵敏度和准确度,作者们对它的蒸发激发机构进行了研究,在燃弧过程中,曾观察到弧区是由弧焰与弧柱两个部分组成的,通过一系列实验发现:弧焰的存在直接影响到溶液样品的蒸发,而弧柱在光谱的激发过程中起着主导的作用,此外还利用 OII 带光谱测量弧焰及弧柱的温度分布,从得到的结果中找到提高分析灵敏度和准确度的途径。

引 言

杯电极溶液电弧法近年来无论在金属或非金属样品的光谱分析上都得到了越来越多的应用,我国和苏联曾用它来分析炉渣、耐火材料、钢中非金属夹杂物和中低合金钢^[1-7]。因为它不仅具有一般溶液法的特点(如取样均匀,容易解决标准样品的问题),而且在燃烧过程中没有分馏效应,用人为的方法可以基本上控制它的蒸发过程,此外我们还观察到这个方法可以用来分析那些不完全溶解的物质^[2],这是其他溶液法所做不到的。当然杯电极溶液法也存在不少缺点,如分析灵敏度不够高等,但这并不影响它的进一步的应用。

杯电极溶液法是一个新兴的分析方法,因而几乎没有人研究过它的蒸发和激发过程等基本问题。为了扩大它的应用范围和进一步提高分析方法的准确度和灵敏度,我们初步研究了杯电极溶液法光谱光源中物质的蒸发与弧温的分布情况,通过实验得到一些对提高分析准确度和灵敏度具有普遍意义的指导规律。在这篇报告里,着重地介绍了这方面的结果。

1. 燃弧过程的初步观察

燃弧过程中可以用深蓝色滤光片观察到弧柱的四周有一个在溶液面上转动着的发光区。为了与弧柱的中心区别,我们称它为“弧焰”。随着弧焰的转动,样品溶液产生了自上而下的翻腾现象,与此同时,在电弧周围还可以观察到细小的雾粒。弧焰转动到的部分,翻腾现象就显得比较激烈,杯电极中的气泡和喷溅出的雾粒也要多些。随着燃弧时间的

* 1959年1月17日收到。

† 本文曾在1958年11月间在北京举行的全国光谱学会议中宣读。

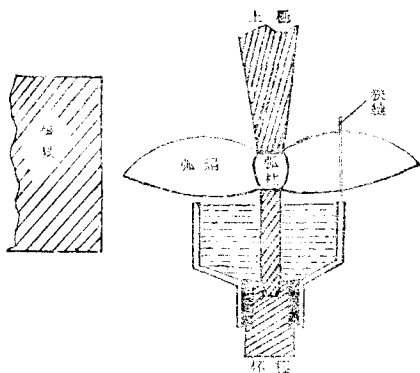


图1 外加磁场中燃弧时弧焰与弧柱的位置和摄取弧焰光谱时光谱仪狭缝与弧焰的相对位置

增加,液面不断下降,弧焰的大小也随着发生变化。除了弧焰部分外,弧的中心还有一个发光很弱的淡绿色“弧柱”。为了弄清楚溶液样品的蒸发及激发机构,我们分别对弧焰及弧柱进行了一些观察。图1是燃弧过程中弧焰与弧柱的分布情况。

2. 弧 焰

用单透镜照明系统将弧焰的象聚焦在光谱仪的狭缝上,外加磁场稳定弧焰的位置,然后摄取弧焰的光谱。从其中可以观察到电离电位不高的元素如 K, Na, Ca 等的灵敏线和 3064Å 附近的 OH 带光谱。从这些现象看来,弧焰是一个温度不太高而且充满蒸汽的区域。它在光谱的激发过程中不起直接的作用。一般元素的谱线在这个区域中不易被激发出来。

为了更确切地了解弧焰的情况,我们利用 OH 带谱来测量它的温度分布。

在放电区中,当其分子转动能量有波兹曼分布存在时,谱线强度可用下式表示:

$$I_n = a i e^{-\frac{E_n}{KT}}, \quad (1)$$

式中 $E_n = hcBJ(J+1)$; $B = h/8\pi^2 c I_0$ 。这里 a 是常数, h, c, k, π 是普适常数, I_0 是分子的转动惯量矩。 i 是转动谱线的强度因子, J 是激发态的转动量子数。在 $^2\Sigma$ 激发态时, OH 分子的惯量矩 $I_0 = 1.591 \cdot 10^{-40}$ 克·厘米²。因而可从上式得到

$$0.093 \lg \frac{I_n}{i} = 0.093 \lg a - J(J+1) \frac{1}{T}, \quad (2)$$

式中 $J = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$ 。

如果按 OH 分子转动 $^2\Sigma$ 激发态计算强度时^[8],可以得到下式:

$$0.095 \lg \frac{I_n}{i} = 0.095 \lg a - K(K+1) \frac{1}{T} \quad (3)$$

$$K = 0, 1, 2, \dots \quad J = K \pm \frac{1}{2}$$

因此测量谱线的强度并用 $\lg \frac{I_n}{i} \sim K(K+1)$ 作图, 求出曲线的斜度, 从而计算出 T 值^[9]。

弧焰中一般元素的谱线都不出现, 很难用原子光谱来测定它的温度。OH 的转动带无论在弧焰或弧柱中都存在, 用它来测量电弧温度将是十分有利的。从测量电弧绝对温度的文献中, 常常发现因使用的“温度计”不同而得到的温度值相差很大。所以很难单纯地用电弧的绝对温度来说明一切问题。我们使用同一个“温度计”即 OH 带谱测量弧焰与弧柱的温度, 主要是比较它们的相对值。此外用 OH 带谱测量温度还有其他一些优点, 例如 OH 带谱的数据比较可靠, 在溶液法中它和溶液样品处于相同的地位都是从下电极进入弧区中, 因此分布情况与样品元素也十分相似等。

我們利用 OH 譜中 3061 Å 附近的量子数为 4, 5, 6, 9, 10, 13, 14, 15 的 Q 支譜綫进行电弧溫度的測量。表 1 是它們的物理常数。

表 1 OH 帶譜綫物理常数

K	J	K(K+1)	波 長	强度因子	log i
4	$\frac{9}{2}$	20	3083.262	2.100	0.324
5	$\frac{11}{2}$	30	3085.132	2.64	0.422
6	$\frac{13}{2}$	42	3087.326	3.16	0.50
9	$\frac{19}{2}$	90	3095.329	4.73	0.673
10	$\frac{21}{2}$	110	3098.575	5.16	0.712
13	$\frac{27}{2}$	182	3110.212	6.863	0.833
14	$\frac{29}{2}$	210	3114.759	7.31	0.863
15	$\frac{31}{2}$	240	3119.663	7.822	0.893

从图 2 可以看到弧焰的温度大約在 3700°K 左右。图中良好的直綫性說明弧焰是一个达到热平衡状态的等离子区。图 3 是測得的弧焰温度分布。这些数据告訴我們，弧焰是一个温度比較均匀的发光区，由于散热的原因，靠近邊緣的温度要比中心部分低些。

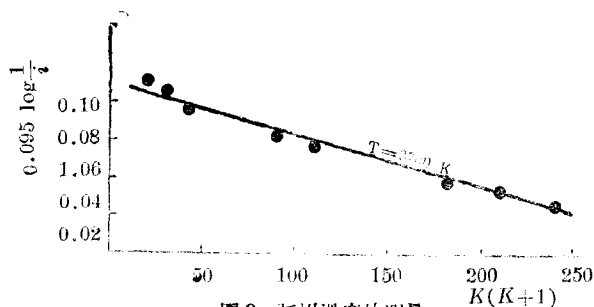


图 2 弧焰溫度的測量

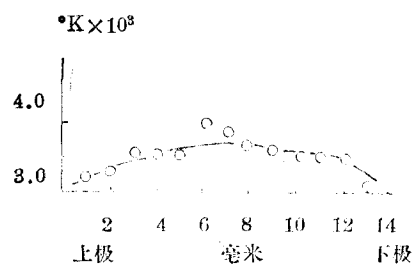


图 3 弧焰中溫度的分布曲綫

前人的經驗告訴我們，电弧的激发温度在很大的程度上决定于弧区中电离电位較低而且濃度較大的成分，即是决定于弧气成分的有效电离电位^[10]。在測量弧焰的温度时，我們使用的溶液样品中加入了大量的 KCl，作为稳定剂，所以測得的弧焰温度基本上决定于鉀的电离电位 (4.34 eV)。图 4 是我們使用不同成分的溶液样品时測得的弧焰温度。从实验結果看来，弧焰温度与弧气成分之間仍然存在着和 O. H. COMPTON 所发现的关系。这个結果一方面說明我們选用的“温度计”是有效的，另一方面給我們指出了提高弧焰激发温度的途徑。

初步观察电弧燃烧过程时，我們已經可以看到弧焰与液面之間存在着密切的关系。在进行控制溶液与弧焰接触面积的实验中更进一步証实了这一关系的存在。攝譜时，在杯电极的液面上盖复一些具有不同直径圓孔的玻璃片，以利用它来控制弧焰与液面的接触面积。如果溶液样品的蒸发和翻騰过程与弧焰和液面的作用无关（即假定溶液是沿下电极心而进入电弧），則加入不同孔徑的盖玻片將不会显著影响譜綫的黑度。

图 5 是我們得到的实验結果。实验告訴我們，譜綫强度与弧焰和液面作用的面积有关。这种因为液面与弧焰接触面积变化給譜綫强度帶來的变化对于样品中的原子綫和离子綫都是一致的，但对于电极材料的譜綫的影响却是另一个趋势。这更进一步說明了弧

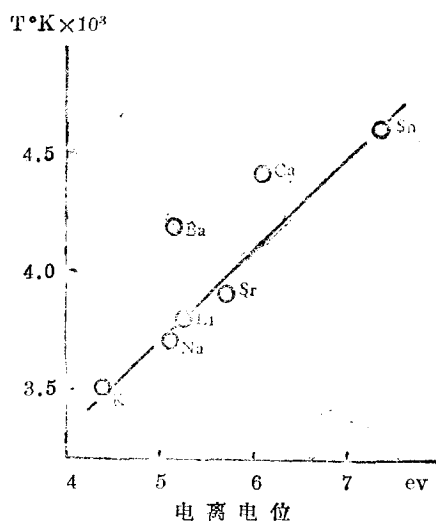


图4 弧焰温度与样品中不同元素的
电离电位之间关系

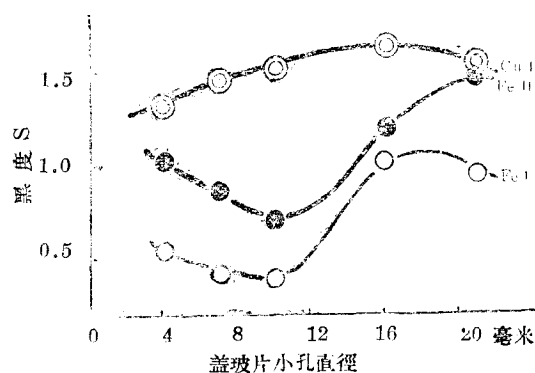


图5 弧焰液面的接触面积与谱线黑度的关系

焰与液面的作用是溶液样品进入弧区的相当重要的形式。

从测量弧焰温度以及观察弧焰与液面接触面积对谱线强度影响等实验中,更进一步证明弧焰在样品蒸发上所起的巨大作用。只要能稳定弧焰的位置及控制好它的温度,这对于得到良好的蒸发条件是十分有利的。事实证明,利用外加磁场来稳定弧焰位置是可以有效地提高分析结果的准确度^[8]。

3. 弧 柱

用外加磁场稳定弧焰位置和单透镜成像的方法摄取弧柱的光谱。从其中可以观察到样品的谱线,在靠近电极的部分,谱线的强度有极大值出现。我们测量了不同类型的谱线

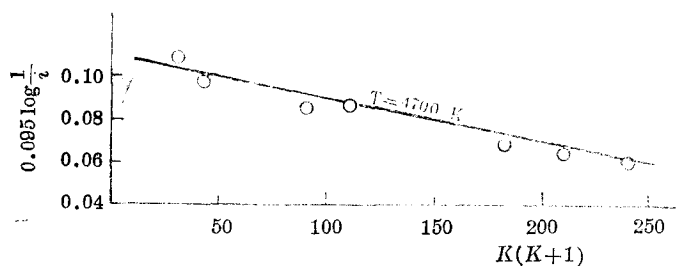


图6 弧柱温度的测量

在弧隙中的黑度分布情况和弧柱的温度分布情况。测得的弧柱中心温度是 4700°K (图6)。从图7可以看到,凡是离子线在靠近上下电极的部分都有极大值出现。这与我们测得弧柱温度分布也有两个极大值的结果十分有关(图8)。从图7中

还可以看出,凡是样品元素的谱线(指 Mg 线)在靠近下电极部分有最大值,凡是电极材料的谱线(指 Cu 线)在靠近上电极附近有最大值出现。因为溶液样品是从下电极杯中蒸发进入弧区,所以样品元素在下电极附近的浓度较大,谱线强度也相应地出现了最大值。又因下电极本身温度不高,电极材料元素大部分是从上极蒸发入弧区,与之相应 Cu 的谱线也会在靠近上极附近增强。

从测量弧柱温度及观察它的光谱等几个实验中可以得出一个明确的结论,弧柱是一

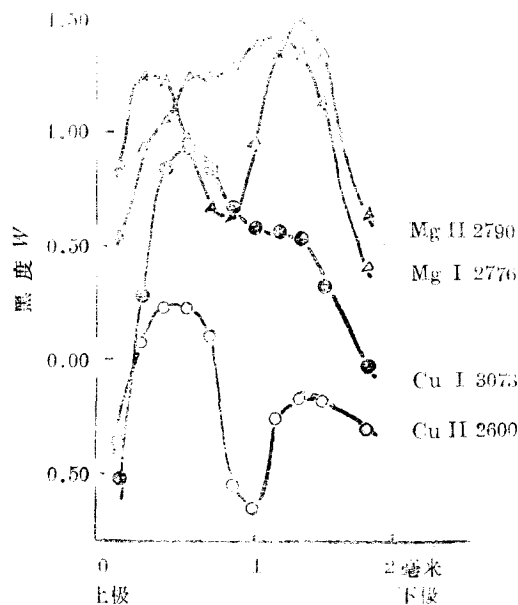


图7 弧柱中谱线黑度分布曲线

个温度较高的发光区域，它的温度普遍地比弧焰高出 1000°K 。在它之中，温度的分布很不均匀，靠近电极部分的温度比中心弧柱要高些，弧柱对于光谱的激发上起着十分主要的作用，在弧柱的不同部分，光谱的发射情况也很不一致。

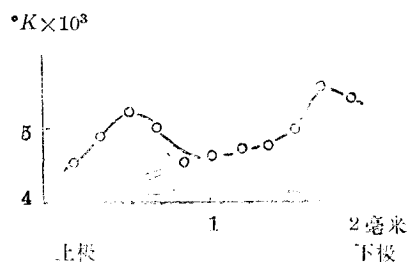


图8 弧柱中温度的分布曲线

結 語

在考查了弧焰及弧柱的性质和测量了它们的温度分布后，发现了弧焰对于样品蒸发及弧柱对于光谱激发的重要作用。为了得到良好的分析，再现性可以采用外加磁场来控制弧焰的位置。事实证明，这样的操作是可以取得成效的。此外，如果能够通过照明系统的选择，充分利用弧柱中样品元素谱线强度有最大值的区域来提高分析的灵敏度，也是完全可行的。遗憾的是在提高分析灵敏度方面，由于一些客观原因，到现在为止，我们还没有进行过实践。

参 考 文 献

- [1] 何怡貞、李詩錦，化学学报，22 (1956) 55.
- [2] 何怡貞、王植樞、李詩錦，化学学报，23 (1957) 159.
- [3] 李詩錦、周熙宁、何怡貞，全国光谱会议会刊(印刷中).
- [4] Градовский, Н. В. и Кухбидца, Н. П., Изв. АН СССР Сер. Физ. 18 (1954), 286.
- [5] 苏联中央黑色金属研究所光谱室，关于推荐采用“干渣渣的光谱分析法”的技术资料(黑色冶金部技术局，5473-56).
- [6] Финман, Н. С., Зов. лав. 3 (1952), 292.
- [7] Штутман, М. Н., Зов. лав. 6 (1954) 702.
- [8] Kemble, E. C., Phys. Rev. 30 (1927) 337.
- [9] Михалецкий, В. А. и Пракофьева, В. В., ЖЭ Т Ф 20 7 (1950) 584.
- [10] Семенова, О. П., Изв. АН СССР Сер. Физ. 9 (1945) 715.

A STUDY ON THE TRANSPORT OF VAPOR STREAM AND ARC TEMPERATURE IN THE EXCITATION SOURCE OF THE CUP SOLUTION METHOD

LI SHIH-CHO HO I-DJEN

(Institute of Metal Research, Academia Sinica)

ABSTRACT

The cup electrode solution arc method is a new technique for spectrographic analysis. With this we analysed a variety of slags as well as some steel samples. Fractional distillation is found to be absent. In order to improve the sensitivity and precision of this method the authors studied the transport of the vapor stream and distribution of arc temperature in the light source.

To begin with, we found that the arc column consists of two parts: (1) a very bright central column, (2) a moving arc flame around the central part, between the upper electrodes and the surface of the cup electrode. Experimental results show that the area of contact between the surface of the sample solution and flame determines the intensities of spectral lines. According to the OH rotational band spectra the temperature of the central part of the arc is higher than that of the flame by about 1000°K. In the spectrogram of the flame we could not find any line of the metallic elements besides that of the alkali and alkali earths (Na, K, Ca, Mg). In contrary all the metal spectral lines appeared in the spectrogram of the central column. In the discharge column the intensity of spectral lines is not uniform which is closely related to the variation of arc temperature.

It is also found, that the stabilization of the position of arc flame by an external magnetic field results more stable volatilization of the sample solution, thus increase of precision could be attained. By focusing the image of the part with maximum intensity on the slit of the spectrograph increases sensitivity in practice.