

光谱分析中“载体”作用的物理机构*

徐 升 美

提 要

实验研究了常用载体 Ga_2O_3 , Na_2CO_3 在石墨、氧化锆、八氧化三铈、氧化钪、氧化铌及五氧化二钽等六种基体中的作用规律。实验结果指出,在上述六种基体中,载体对谱线强度的影响 ($\log \frac{I}{I_0}$) 与该元素的电离电位 (V) 之间有一定的比例关系。根据实验测到的电弧温度和电离度的数据,分析了载体影响的各种因素;最后我们认为,在分馏法的条件下,需要考虑电场的影响,这时,载体的作用主要是通过弧柱中的温度和电离度的变化,使光谱的激发条件更为有利。这类载体对杂质的蒸发过程影响不大。

一、引 言

B. F. Scribner^[1] 等在研究铈中杂质的光谱测定方法时,最早建立了所谓载体分馏法,此后这个方法在解决一系列难熔物质的分析中^[2-4]起了很大的作用。近年来已开始应用到难熔化合物^[5]、矿石^[6]及钢铁等方面的分析。由于方法的灵敏度在很大程度上取决于载体的选择,因此有关载体的作用机构问题已引起了国内外很多光谱工作者的极大兴趣。

常用的各种载体中, Ga_2O_3 是用得最早而较为普遍的一种载体,1946年 Scribner^[1] 最早选它为载体时,曾简单地谈到,它的加入会将电极中易挥发的杂质缓慢地带出,并能稳定电弧的燃烧。近期在苏联, A. H. Зайдель^[7] 和 Э. И. Вайнштейн^[8] 等对 Ga_2O_3 在 U_3O_8 中的作用进行了系统的研究。为了判明 Ga_2O_3 是影响蒸发还是激发过程, Зайдель^[7] 设计了一种特殊的电极,使 Ga_2O_3 分别直接从试样中以及试样以外进入弧柱,摄谱的结果表明,在两种情况下, Ga_2O_3 对杂质谱线的增强作用是一样的,这说明它并不影响杂质的蒸发过程,他们用放射性同位素的观察也得到同样的结果;因此 Зайдель 认为 Ga_2O_3 的存在,并不改变试样的蒸发过程,其所以能使杂质谱线的强度增加,主要是由于在弧柱中存在着大量的载体原子时,减少了杂质原子从弧柱中往外扩散和对流的速度,也就是说,相对地增加了弧柱中原子的有效浓度。Э. И. Вайнштейн^[8] 用 γ 射线的实验观察表明, Ga_2O_3 的存在会使弧柱中杂质原子的分布变得更加对称,并在中心处有明显的极大值,为此,他们进一步提出了载体影响弧柱中物质分布这一概念。最近 Я. Д. Райхбаум^[9] 在上述工作的基础上,设计了一种测量弧柱中原子平均寿命 τ 的探针,并用此测量了载体对 τ 的影响;结果表明,对于大多数元素,载体能使弧柱中原子的平均寿命增加,而且元素的电离电位愈小,谱线的激发能愈低,这种效应愈明显。

* 1962年10月5日收到;1963年4月9日收到修改稿。

总之,文献上已发表的有关载体作用的这些观点,大都只针对个别系统(如 Ga_2O_3 — U_3O_8),从增加弧柱中原子有效浓度的角度阐明了载体所以能提高谱线强度的原因,但是用这些观点还不能解释在实际分析中常遇到的许多现象,特别是载体对不同电离电位元素的影响有明显的选择性这一实验事实^[9,10]。

由于目前对载体的作用机构了解得还很少,以致在实际分析中选择载体时,还停留在凭经验去凑的阶段^[11,12],很难从理论上进行考虑,因此进一步研究载体的作用机构,无论在实际和理论上都是有意义的。

本文着重考察了载体对激发过程影响的一些问题,而对于象 AgCl 等^[13,14] 会改变杂质蒸发过程的那些载体,不在此处叙述。

二、载体作用的实验研究

1. 研究对象及实验条件 难熔金属中杂质的光谱测定,大多采用载体分馏法,所以在这些基体中研究载体的作用规律就显得更为重要。我们系统地观察了载体在石墨、氧化锆、八氧化三铋、氧化钍、氧化铍及五氧化二钽等六种基体中的作用情况,而对于石墨基体作了重点的研究。

作为载体,选择了 Ga_2O_3 和 Na_2CO_3 , 因为这两种载体在分析中应用得比较广泛,另一方面,考虑到它们的化学性质不很活泼,在燃弧过程中不易和基体或杂质元素起高温化学反应而影响蒸发条件,故可以着重考虑它对激发过程的影响。

实验时,每种基体中都事先加入一定量的杂质(每个杂质的含量约 0.01—0.001%),和基体磨匀后,分成三份,一份不加任何载体,其余二份分别加入 2% 的 Ga_2O_3 和 2% 的 Na_2CO_3 。将这三份样品在同一个条件下进行摄谱。摄谱条件为:直流电弧 9—10 安培,不预烧,曝光 25—30 秒,ИСП-22 中型摄谱仪,三透镜照明系统,中间光栏 5,缝宽 15μ ,电极形状为孔深 7 毫米、内径 4 毫米的深孔电极;试样重量 40—100 毫克,随基体的比重而定。照相干板为 Agfa 微粒干板。

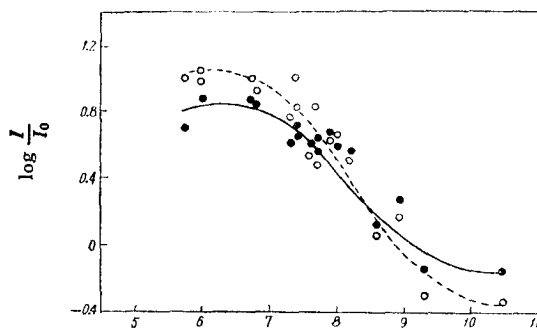
2. 载体对谱线强度影响的实验结果 为了观察载体对不同元素的谱线强度的影响,在每种基体中,我们差不多测量了所有可以测到的谱线。以 $\log I$, $\log I_0$ 分别表示在试样中加与不加载体时谱线强度的对数,两者之差 $\log \frac{I}{I_0}$ 表示载体对谱线强度的影响。我们所观察的元素、谱线波长及其测量结果见表 1。

将表 1 中的 $\log \frac{I}{I_0}$ 值与该元素的电离电位 V 作成关系曲线(见图 1, 2, 3, 4)。这些结果清楚地表明,在不同的基体中,载体的作用有一个共同的规律:即随着元素电离电位的增加,载体对杂质线的增强作用逐渐减少,对于高电离电位的元素,如 As, Hg 等, $\log \frac{I}{I_0}$ 值反而降低为负值。

在上述的实验中,所有的杂质元素是一起加入的。为了更细致地观察载体对每个元素的作用情况,我们将铝、钽、铬、铅、铁、铋、铜、锌、砷等元素分别单独地加入到石墨基体中,每个元素加入的量均为 0.5%,然后同上述条件加入载体及摄谱。实验得到的结果绘于图 5。比较图 1 和图 5 可以看到,不论杂质元素是单独加入的或是一起加入的,载体对

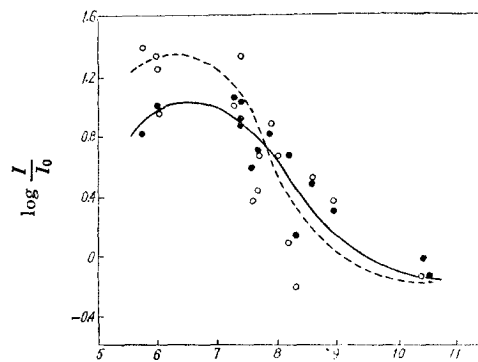
表 1

元素	电离电位 (eV)	波 长 (Å)	激发能 (eV)	$\log \frac{I}{I_0}$ (加 2% Ga ₂ O ₃)						$\log \frac{I}{I_0}$ (加 2% Na ₂ CO ₃)	
				石 墨	ZrO ₂	U ₃ O ₈	ThO ₂	BaO	Ta ₂ O ₅	石 墨	U ₃ O ₈
In	5.78	I 3256	4.1	0.7	0.72	0.81				1.0	1.42
Ga	5.97	I 2874	4.29							0.99	1.35
Al	6	I 3082	4.02	0.88		~1.0			~0.98	1.05	0.98
V	6.74	I 3185	3.96	0.87						1.0	
Cr	6.8	I 3017	5.11	0.84	0.54					0.92	
Sn	7.3	I 2840	4.78	0.60	0.53	1.04		0.29	0.47	0.78	1.0
Pb	7.4	I 2833	4.4	0.72	0.73	1.02	0.53	0.49	0.74	1.0	1.34
Mn	7.4	I 2798	4.41	0.65	0.39	0.9	0.46	0.31	0.89	0.82	0.88
Ni	7.6	I 3002	4.16	0.64	0.33	0.58	0.52	0.22		0.52	0.35
Mg	7.7	I 2854	4.34	0.64		0.69				0.48	0.67
Cu	7.7	I 2824	5.78	0.57						0.84	0.42
Fe	7.9	I 2994	4.19	0.69	0.37	0.81	0.58	0.21	0.70	0.62	0.85
Co	7.9	I 2521	4.89				0.61	0.09			
Bi	~8	I 3067	4.04	0.6	0.64		0.25	0.22	0.48	0.64	0.65
Si	8.2	I 2514	4.93	0.56	0.56	0.66	0.23	0.10	0.19	0.50	0.07
B	8.3	I 2497	4.96		0.19	0.12		0.27			-0.21
Sb	8.6	I 2598	5.98	0.1	-0.05	0.47	0.10	0.09	-0.03	0.07	0.50
Cd	8.96	I 3261	3.8	0.27	0.25	0.30			0.29	0.16	0.26
Be	9.3	I 2348	5.28	-0.13						-0.30	
Zn	9.4	I 3075	4.03						0.05		
Hg	10.4	I 2536	4.88	-0.14	-0.22	-0.05				-0.34	-0.15
As	10.5	I 2349	6.56			-0.14					
P	11	I 2535	7.18				-0.27				
V		II 3110	4.33	0.45						0.37	
Cr		II 2835	5.89	0.35						0.18	
Mn		II 2606	4.75	0.27		0.45				0.11	0.27
Fe		II 2599	5.68	0.28		0.39				0.04	0.01



元素电离电位 (eV)
●——加 2% Ga₂O₃ ○——加 2% Na₂CO₃

图 1 石墨基体中载体影响量与元素电离电位的关系



元素电离电位 (eV)
●——加 2% Ga₂O₃ ○——加 2% Na₂CO₃

图 2 U₃O₈ 基体中载体影响量与元素电离电位的关系

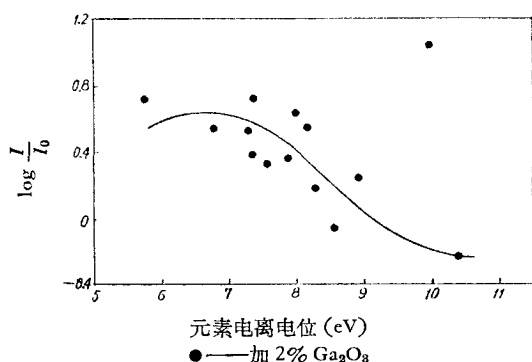


图3 ZrO₂ 基体中载体影响量与元素电离电位的关系

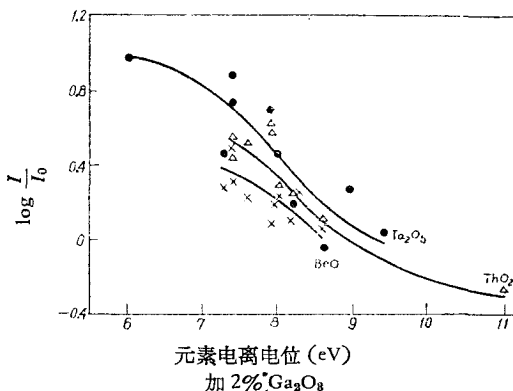


图4 ThO₂, Ta₂O₅ 和 BeO 基体中载体影响量与元素电离电位的关系

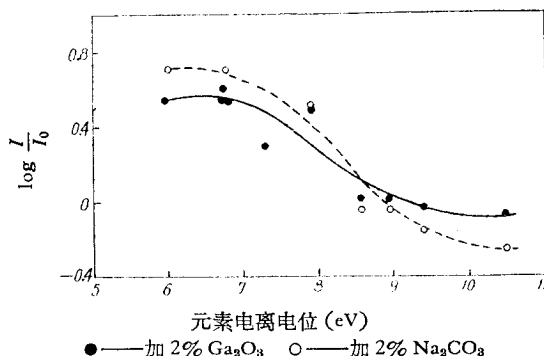


图5 杂质元素单独加入时,石墨基体中载体影响量与元素电离电位的关系

它们的作用情况是一致的,只是其影响的程度稍有不同。

三、实验结果的解释

载体分馏法的原理是根据基体和杂质元素间蒸汽压的差别,在一定的燃弧条件下,可以控制其难挥发的基体元素很少进入弧柱,而杂质元素充分地分馏蒸发。试样中未加载体时,弧柱中总的原子数是很少的,其中除碳原子外,只有少量的杂质原子,这时,电弧的温度很高,接近于空碳弧的温度,因此,元素的电离度也应该很大。当试样中加入载体后,由于载体大多是一些较易挥发的化合物,且其量较大,因此,载体的存在将使弧柱中总的原子数目(主要是载体原子)有很大的增加。可以设想,在这种条件下,载体的存在势必会影响电弧的激发条件。

空气中的直流电弧,可以认为是热激发的光源^[15],当估计了电离度的因素时,谱线强度的公式可以写为^[16]

电弧线:

$$I = CN(1 - x)e^{-E/KT}, \quad (1)$$

火花线:

$$I^+ = C'Nx e^{-E'/KT}, \quad (2)$$

式中 C, C' 是原子常数; N 是电弧发光区某元素的原子总数; E, E' 是谱线的激发能; T 是电弧的温度; K 是玻耳兹曼常数; x 是元素的电离度. 对于多成分的气体组成, 电离度 x 可用下面的沙哈公式计算:

$$\log \frac{x}{1-x} \frac{\bar{x}}{1+\bar{x}} = \frac{-5040}{T} V + 2.5 \log T - 6.5, \quad (3)$$

式中 V 为元素的电离电位; $\bar{x}$ 为电弧的平均电离度; T 为电弧的温度. 设 I, I_0, N, N_0, x, x_0 及 T, T_0 分别为加与未加载体时某元素的谱线强度, 弧柱发光区的原子总数, 电离度及电弧的温度. 由(1)式和(2)式可知, 加与不加载体时, 谱线强度变化量的对数为

电弧线:

$$\log \frac{I}{I_0} = \log \frac{N}{N_0} + \log \frac{1-x}{1-x_0} - 0.43 \frac{E}{K} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right), \quad (4)$$

火花线:

$$\log \frac{I^+}{I_0^+} = \log \frac{N}{N_0} + \log \frac{x}{x_0} - 0.43 \frac{E'}{K} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right). \quad (5)$$

为了比较定量地考察加入载体后, 弧柱中各参数的可能变化情况, 我们分别用 CuI 5105, CuI 5153 及 CaII 3934, CaI 4227 线测量了石墨基体中由于加入载体而引起的电弧温度和电离度的变化情况, 所用谱线的原子常数见表 2, 测量结果见表 3.

表 2

波 长 ($\text{\AA}$)	跃 迁	激 发 能 (eV)	A_g 值或 f 值
CuI 5105	$4^2D_{3/2} - 4^2D_{5/2}$	3.895	$A_g = 18.76^{[18]}$
CuI 5153	$4^2D_{3/2} - 4^2D_{1/2}$	6.19	$A_g = 502.3$
CaI 4227	$4^1S_0 - 4^1P_1$	2.93	$f = 1.20^{[19]}$
CaII 3934	$4^1S_{1/2} - 4^1P_{3/2}$	3.15	$f = 0.788$

表 3

样 品	弧温 $T^\circ \text{K}$	样 品	$\left(\frac{x}{1-x}\right)_{\text{Ca}}$	x_{Ca}	$\bar{x}$
石墨粉加 1% CuO	7200	石墨粉加 0.025% CaO	40	0.975	1.9×10^{-3}
石墨粉加 0.5% CuO 加 2% Ga_2O_3	6800	石墨粉加 0.025% CaO 加 2% Ga_2O_3	21	0.955	1.8×10^{-3}
石墨粉加 0.5% CaO 加 2% Na_2CO_3	6600	石墨粉加 0.025% CaO 加 2% Na_2CO_3	9.86	0.91	2.5×10^{-3}

表 3 中测到的数据是代表全部曝光时间内的平均值. 由于各元素相对于载体的蒸发速度不完全一样, 此平均值与瞬时的情况可能有一定的差别. 表中平均电离度 $\bar{x}$ 的数据, 是根据测到的弧温 T 和钙的电离度 x_{Ca} 值代入(3)式后计算得到的结果. 此结果表明, 加入载体后, 电弧的温度和电离度都有所减少, 而电弧的平均电离度 $\bar{x}$ 变化不大, 均为 $2 \cdot 10^{-3}$ 左右.

在计算载体对谱线强度的影响时, 为了便于分析, 我们首先考虑一种极端的情况, 即假设(4)式中的 $\frac{N}{N_0} = 1$, 也就是说, 假定载体不影响弧柱中的杂质原子总数. 这样, 我们将测到的温度 T 和平均电离度 $\bar{x}$ ($\bar{x} = 2 \cdot 10^{-3}$) 的数据代入(3)式, 可以计算出每个元素的电离度 x 值, 然后将此 x 值代入(4)式, 可以计算到由于温度的变化而引起的不同电离

电位元素的谱线强度的变化情况。计算结果绘于图 6, 7 上的曲线 1, 曲线 2 上的点是石墨基体中实验直接测到的, 在此我们看到, 单纯由于电弧温度和电离度的变化而引起的谱线强度的变化比实验结果要小很多; 因此, $\frac{N}{N_0} = 1$ 的假设与实验结果不符合。为了解释实验得到的结果, 必须认为载体的存在能相对地增加弧柱中的杂质原子的总数, 即 $\frac{N}{N_0} > 1$ 。这方面的结果与很多作者的结论^[9,11]是一致的。

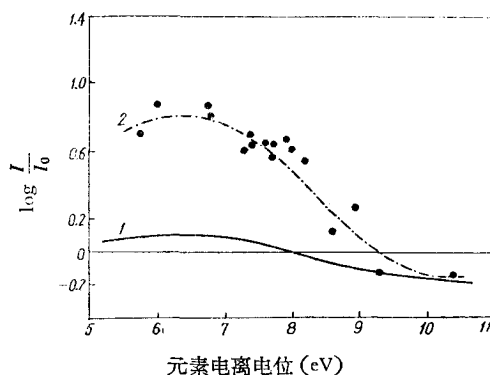


图 6 当弧温从 7200°K 变到 6800°K 时, 载体影响量与元素电离电位关系的计算曲线 (假定 $\frac{N}{N_0} = 1$)

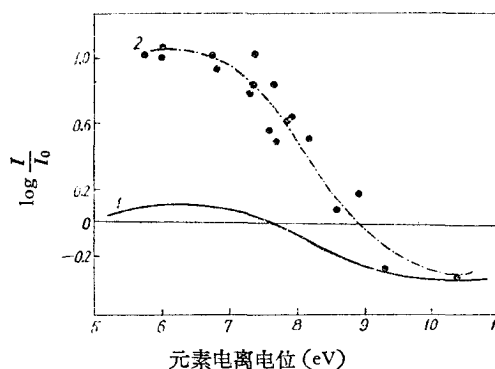


图 7 当弧温从 7200°K 变到 6600°K 时, 载体影响量与元素电离电位关系的计算曲线 (假定 $\frac{N}{N_0} = 1$)

加入载体后, 为什么会相对地增加弧柱中的杂质原子总数, 且其增加的量与元素的电离电位有关? 有关这方面的影响因素虽然比较复杂, 但是我们认为在分馏的方法中, 正如前述, 它的主要特点是, 弧柱中总的原子数目很少, 弧温很高, 在这种条件下, С. Л. Мандельштам^[16,17] 等曾指出, 当估计谱线强度的变化时, 应该考虑电场的因素。

电场的影响, 可以从二方面来考虑, 即电极的上下(阴阳极)以及它的径向。如所周知, 在直流电弧中, 当蒸发到弧柱中的物质很少时, 有所谓阴极层效应^[20], 即离子及原子的极大值不是在弧柱的中心部分, 而是密集到阴极附近。另一方面, 根据 Райхбаум^[9] 的实验指出, 在空碳弧中, 电场的径向分布是比较陡的。但是当弧柱中存在有载体原子后, 阴极层的密集现象不再存在^[20], 而且电场的径向分布也变得更加平坦^[9], 因此离子在这二种方向(上下及径向)上的扩散速度都因载体的存在而大为减弱, 这就使得弧柱中心处的离子数目大大地增加。由于在电弧中建立热力学平衡的速度远大于离子(或原子)的扩散速度^[16,21], 所以弧柱中心处离子数的增加应该伴随着中性原子数的增加。元素的电离电位愈低, 电离度愈大, 离子数目愈多, 受电场的影响也就愈大, 因而, 载体效应对低电离电位的元素最为明显。

表 1 中的实验数据指出, 加入载体后, 不但电弧线的强度增加, 而且火花线的强度也增加, 假如只考虑弧温和电离度的因素时, 这个现象是很难解释的; 但是估计了电场对离子扩散速度影响的因素后, 我们看到, 载体的影响可以使(5)式中的 N/N_0 值的增加大于后二项的降低, 因此其谱线的总强度仍然增加。

总结以上的讨论, 可以得到下面的结论: 在分馏法的条件下, 载体 Ga_2O_3 和 Na_2CO_3 的作用, 主要是使电弧的温度降低, 因而大多数元素(电离电位小于 9eV)的电离度也随之

而减少,这就使得这些元素的激发条件更为有利;同时载体的存在还大大地降低了由于电场而引起的离子扩散速度,亦即相对地增加了弧柱中的杂质原子总数.所以当试样中加入一定量的载体后,不但大多数元素的电弧线强度有很大的增加,而且火花线的强度也有一定的提高.

四、几点讨论

1. 从图 1—5 的实验曲线上看到,有些实验点是比较分散的,这可能是由下面的二个因素引起的:(i) 在所有的讨论中,未考虑杂质的蒸发过程.事实上,加入载体后,电极温度稍有变化,这时对某些杂质(特别是较难挥发的杂质)的蒸发过程或多或少地有些影响.(ii) 我们实验所测量的数据,都是曝光时间内的平均结果,实际上,由于各元素彼此间的蒸发速度有一定的差别,所以载体相对于每个元素的有效作用量是不完全一样的,虽然如此,我们可以看到,其总的规律还是很明显的,即随着元素的电离电位的增加,载体对谱线强度的增强作用逐渐减少.

2. 我们知道,电离的因素和电场的作用,对于高电离电位(大于 9 eV)元素的影响是很小的,所以载体对高电离电位的元素并不起有利作用,相反地,由于电弧温度的降低,因电离及玻耳兹曼因素($e^{-E/KT}$)的影响,使其谱线强度更为减弱.

3. 随着试样中杂质浓度的增加,电场的影响逐渐减少,这时载体对谱线强度的影响也渐次减弱;因此,当测定较高浓度的杂质时(约与载体有相同的数量级),或者当试样的基体元素不能完全分馏时,载体的作用是很小的.此外象 Ga_2O_3 , Na_2CO_3 这一类载体,因为它们不易和杂质元素起高温化学反应,因此,杂质本身能否分馏蒸发,是能否发挥载体作用的重要关键.对于难挥发的杂质,如测定铀中的铝^[22]、石墨中的硼^[23]时,这类载体的效果不大,可选用起高温化学反应的载体^[14]使杂质转变成易挥发的化合物,以提高其测定的灵敏度.

参 考 文 献

- [1] Scribner, B. F., Mullin, H. R., *J. Res. Nat. Bur. Standards*, **37** (1946), 379.
- [2] Филимонов, Л. Н., Макулов, Н. А., Захарова, З. А., Материалы X Всесоюзного Совещания по Спектроскопии, т. 11 (1958), 40.
- [3] Поляков, П. М., Русонов, А. К., Блох, И. М., *Зав. Лаб.*, **23** (1957), 1320.
- [4] Вайнштейн, Э. Е., Михайлова, Г. В., Ахманова, М. В., Купченко, Ю. И., Методы Определения Премесей в Чистых Металлах XI (1960), 142.
- [5] Morrison, G. H., *Anal. Chem.*, **32** (1960), 923.
- [6] Фришберг, А. А., Труды, III Всесоюзного Совещания Спектроскопистов-аналитиков Цветной Металлургии, Металлургиздат. (1960), 250.
- [7] Зайдель, А. М., Калитевский, Н. П., Кунд, Г. Г., Гфпаткин, И. З., *Опт. и спектр.*, **2** (1957), 28.
- [8] Вайнштейн, Э. И., Беляев, Ю. И., *ЖАХ*, **13** (1958), 388.
- [9] Райхбаум, Я. В., Малых, В. Д., *Опт. и Спектр.*, **4** (1961), 524.
- [10] Vukanovic, V. M., *Rev. Univers. Mines.*, **15** (1959), 390. *ржж*, **1—4** (1960), 114, 4540.
- [11] 中島 篤之助、福島 弘之, 日本分析化学, **9** (1960), 81; **9** (1960), 830.
中島 篤之助、高橋 正雄、宇留野 八重子, 日本分析化学, **10** (1961), 763.
- [12] 唐福海, 物理学报, **17** (1961), 495.
- [13] Захария, Н. Ф., Фрта, Н. А., Материалы X Всесоюзного Совещания по Спектроскопии, т. 11 (1958), 40.
- [14] 张功抒, 化学学报, **29** (1963), 414.

- [15] Мандельштам, С. Л., Введение в Спектральный Анализ, Гостехиздат (1946).
[16] Мандельштам, С. Л., Докл. АН СССР, **18** (1938), 559.
[17] Гинзбург, В. Л., Глухобенькая, Н. П., Опт. и Спектр., **12** (1962), 434.
[18] Мандельштам, С. Л., ЖТФ, **10** (1940), 332.
[19] 吳欽义、张和琪, 物理学报, **15** (1959), 210.
[20] Strock, L. M., Spectrum Analysis With The Carbon Arc Cathode Layer, Adam Hilger, London (1936).
[21] Турко, М. Н., Известия Сибирского ОТД АН СССР, **6** (1961), 14.
[22] Верный, Е. А., Егоров, В. Н., ЖАХ, **14** (1960), 24.
[23] Brandenstein, M., Janda, I. und Schrall, E., Mikrochemica Acta, **5—6** (1960), 935.

A STUDY ON THE PHYSICAL MECHANISM OF THE “CARRIER EFFECT” IN SPECTROGRAPHIC ANALYSIS

Hsu Sheng-Mei

ABSTRACT

The possible role of certain carrier (Ga_2O_3 , Na_2CO_3) on the intensity of spectral lines in various matrices such as graphite, U_3O_8 , ZrO_2 , etc., was investigated. The results show that, in any matrix there is a relationship between the carrier effect $\left(\log \frac{I}{I_0}\right)$ and the ionization potential (V) of impurity elements. From the measurements of the arc temperature and degree of ionization, we believe that in the case of carrier distillation method the electric field must be considered. The addition of these carriers brings about a change of arc temperature as well as degree of ionization in the arc column, which leads to a more suitable condition for the excitation of many elements, resulting in an increase of the intensity of spectral lines, but it has no influence on the process of evaporation.