

# 色心晶体氯化钾中锂、氯化钾中钠及氯化钾中锂和钠的原子吸收光谱测定

吴 绍 祖

(化 学 系)

## 提 要

掺锂和钠氯化钾色心晶体是一种较为有用的新型材料,它在研制和生产过程中需要进行成分分析,为此拟定了乙炔—空气火焰原子吸收光谱法。本文考察了影响锂和钠测定的因素,选择了最佳工作条件,诸如雾化气流量、测量高度、乙炔流量、灯电流和光谱通带宽度等,制定了测量较大的动态含量范围的分析方法。经两年多来实际应用证明方法简便、准确可靠,对研制工作起了一定的促进作用。

## 实 验 和 结 果

### 一.仪器和试剂

#### 1、仪器和工作条件

仪器: 310 双光束原子吸收分光光度计; 国产锂和钠的空心阴极灯。经选定工作条件列于表 1, 在本文所述实验中均以这套条件为基础。

表 1 工 作 条 件

元 素	条 件	光 源	灯电流增益		光谱通带宽度		雾 化 气		乙 炔 流 量	燃 烧 器 缝 长	测 量 高 度
			(毫安)	(档)	(埃)	(埃)	气 压	流 量			
							公斤力/厘米	升/分	升/分	(毫米)	(毫米)
锂		锂空心阴极灯	8	1	1.3	6708	1.8	6	0.8	100	3
钠		钠空心阴极灯	8	1	1.3	5890	1.8	6	0.8	100	4

#### 2、主要试剂

锂的储备液: 称取分析纯的碳酸锂 0.5325 克于 100 毫升烧杯中, 用少量 1:1 盐酸溶解, 加热煮沸除去二氧化碳, 把溶液移入 100 毫升容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度, 制得锂 1.00 毫克/毫升。

钠的储备液: 称取分析纯的碳酸钠 0.2305 克于 100 毫升烧杯中用少量 1:1 盐酸完全溶

解后, 加热煮沸除去二氧化碳, 把溶液移入 100 毫升容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度, 制得钠 1.00 毫克/毫升, 用塑料瓶存放。

氯化钾液液: 称取基准的氯化钾 5 克用蒸馏水溶解, 把溶液移入 100 毫升容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度, 制得氯化钾 50 毫克/毫升。

## 二. 结果和讨论

### 1. 雾化气流量和气压的影响

在火焰原子吸收光谱分析中, 雾化器的效率决定测定的灵敏度, 它的稳定性影响测定的精密度。虽然雾化器的效率是由其本身结构决定, 但合理的调整可充分发挥它的雾化效率, 为此我们进行雾化器的调节并找出它的最佳工作条件。取锂 1 微克/毫升作为实验溶液, 按表 1 的条件在一定的气压或气流量下调节金属同心气动雾化器内层毛细管和外层管内壁的相对位置使之获得最大的吸光度, 这就实现了雾化器的调整。在流量计前气压 1.8 公斤/厘米<sup>2</sup>的情况下调节雾化器前的针形阀来改变雾化气流量 (由 4.0 变到 6.5 升/分), 测量各相应的吸光度, 结果如图 1A 所示, 表明雾化效率 (以吸光度测量来度量的) 随雾化气流量增加而线性地增加, 在流量 5 升/分时效率达到最高, 再增大雾化气流量时则效率保持不变。但样品吸取率随雾化气流量增加呈线性关系如图 1C 所示。可见即使样品吸取率增加但雾化气流量在 5 至 6.5 升/分范围内雾化器的雾化效率不变。

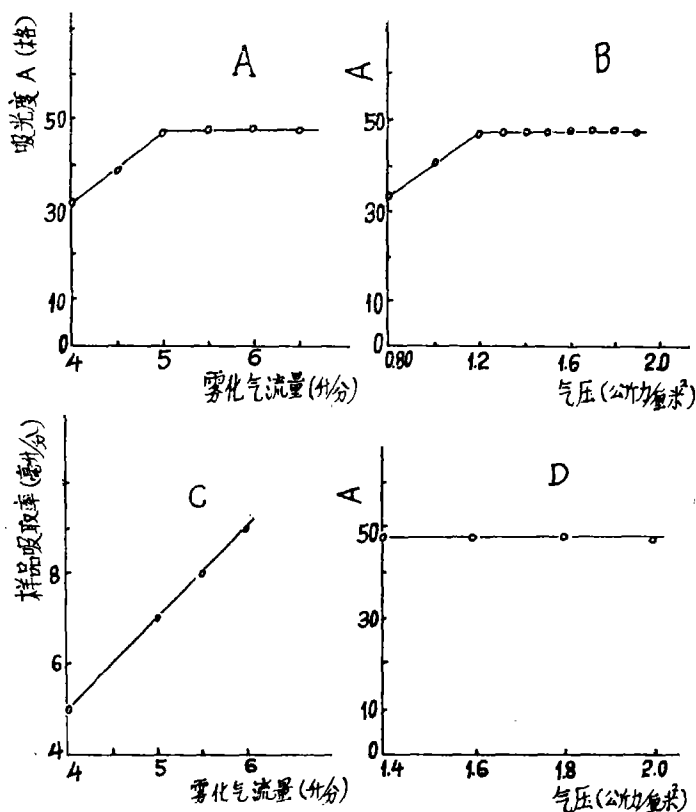


图 1 雾化气流量和气压的影响

至于雾化效率与加在雾化器上的气压之间的关系如何? 我们进行实验, 其实验方法和雾化气流量对雾化效率的影响相类似, 把雾化器前的针阀全打开, 然后改变第二级稳压阀的气压(即加在雾化器上的气压, 由 0.8 变到 1.9 公斤力/厘米<sup>2</sup>)测量各相应的吸光度, 制作雾化气气压对雾化效率的影响曲线, 其结果也相类似如图 1B 所示。由此可见改变气流量和改变气压本质一样。因为气压增加则气流量增大, 反之亦然。此外我们还可以从下面的实验结果得到进一步证实, 我们调节针阀控制加在雾化器上的气流量始终保持在 6.0 升/分, 针阀前的气压在 1.4 到 2.0 公斤力厘米<sup>-2</sup>范围内都能控制雾化效率恒定不变如图 1D 所示。可见在一定范围内控制雾化气流量或气压都能达到同样的目的。于是我们选定气压 1.80 公斤力/厘米<sup>2</sup>气流量 6.0 升/分。

## 2. 测量高度和乙炔流量的影响

取一定量的钠和锂溶液在恒定的雾化气流量的条件下雾化(即雾化器的雾化效率保持恒定), 测量不同乙炔流量和不同火焰位置情况下的吸光度, 并令最大吸光度为 100, 求得各相对吸光度, 其结果列于表 2 和表 3, 由此可看到基态原子浓度的空间分布情况和基态原子

表 2 测量高度和乙炔流量对钠吸光度的影响

测量高度 相对吸光度 乙炔流量 (毫米) (升/分)	3	4	6	8	10	13
0.6	83.3	82.6	53.3	47.6	31.1	22.2
0.8	86.7	100	69.3	70.2	64.4	63.1
1.0	83.3	95.5	73.8	72.2	72.2	69.3
1.2	80.9	92.2	75.6	73.3	72.2	73.3
1.5	72.0	82.6	75.1	75.6	71.1	

表 3 测量高度和乙炔流量对锂吸光度的影响

测量高度 相对吸光度 乙炔流量 (毫米) (升/分)	3	4	6	8	10	13	16
0.6	83.9	49.6	22.3	13.7	7.7	2.4	1.5
0.8	100	78.5	44.2	30.1	23.0	12.6	7.7
1.0	95.4	88.5	59.7	43.1	32.8	22.3	13.5
1.2	79.2	82.5	62.4	49.8	43.2	29.2	16.8
1.5	54.7	60.2	58.8	61.1	54.7	44.7	23.7

浓度的峰值区域, 并可求得原子化的最佳条件。显然原子化程度与乙炔流量和测量高度关系密切, 它们之间存在三维关系。三维关系可用三维空间作图法或三维表法来表述, 正如 G. Dube 等<sup>[1]</sup> 曾在 1CP 原子发射光谱法中采用和胡丰等<sup>[2]</sup> 所用方法那样, 我们认为三维表法表述简便些。

由图 2 可知乙炔流量对钠和锂的测定影响大, 工作过程中应保持乙炔流量恒定不变。由

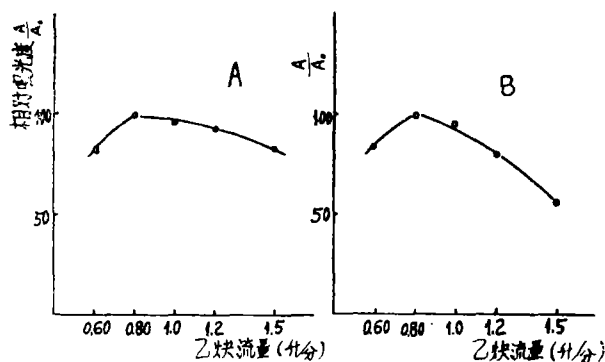


图 2 乙炔流量对钠的影响 乙炔流量对锂的影响

表 2 和表 3 结果可容易求得钠的最佳原子化条件是乙炔流量 0.8 升/分测量高度 4 毫米; 锂的最佳原子化条件是乙炔流量 0.8 升/分测量高度 3 毫米。

### 3. 空心阴极灯的工作电流的影响

取含有 0.5 微克/毫升的钠或锂溶液进行雾化, 测量在不同灯电流下的吸光度, 结果示于图 3, 实验表明在灯的工作电流 6 到 15 毫安范围内锂的吸光度一样, 而钠的吸光度随灯

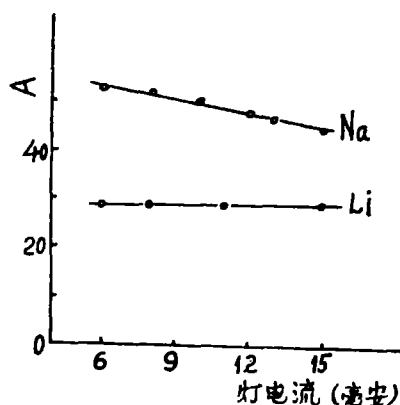


图 3 灯电流的影响

电流增加线性地减少。一般来说灯电流增加时灯的幅射光强迅速增大, 但光强增大并不能提高原子吸收测定的灵敏度, 这是因为入射光强和经吸收后透射光强的比值保持不变的缘故, 许多元素的情况和锂的相类似。相反有些元素如钠增大灯电流反而降低了灵敏度, 有的甚至会使工作曲线的线性变差, 这是由于增加灯电流导致钠(以及其他元素)的共振辐射变宽(多普勒变宽和自吸变宽等)的缘故。但灯电流太小将引起辐射光强不稳定, 所以通常实际应用时往往选取空心阴极灯的额定电流(灯上注明的最大工作电流)的 60%, 对多数元素是适宜的。

### 4. 光谱通带宽度的影响

光谱通带宽度就是单色仪的倒数色散率乘以出射狭缝宽度。藉助于改变狭缝宽度的办法来改变光谱通带宽度。我们制作在不同的光谱通带宽度下相应的工作曲线,如图 4 所示,

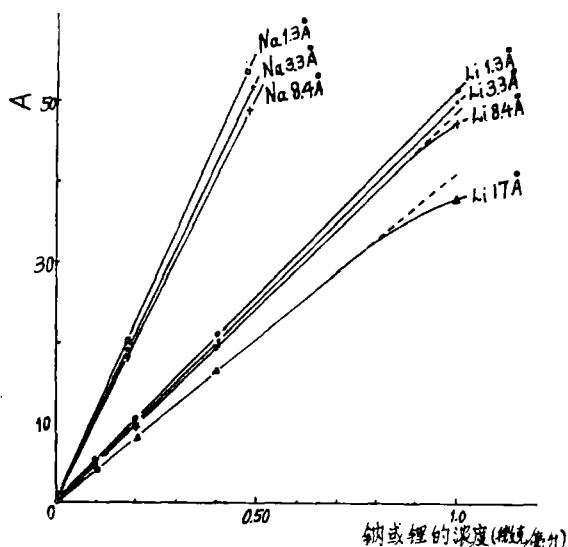


图 4 光谱通带宽度的影响

结果表明随着光谱通带宽度的减少其工作曲线的斜率提高,并且对于锂来说工作曲线的线性关系也有所改善,这是因为锂可能存在微弱残余的散射光通过减少狭缝宽度得以进一步排除的缘故。因为钠和锂的共振线附近不存在什么其他谱线,所以光谱通带宽度对灵敏度和工作曲线的线性关系的影响不甚严重。若待测元素的共振线附近存在由光源发射的其他谱线时则应选择最佳狭缝(此时它只能让共振线到达检测器)。正如 B. Wely<sup>[8]</sup> 在研究光谱通带宽度对 Si 2516 Å 和 Sb 2176 Å 的影响所提出的那样,一般光谱通带宽度选用 2 Å。一旦达到最佳光谱通带宽度时,如果再将宽度减少也不会有什么好处了,相反若光谱通带宽度太小往往导致信噪比减少,因而使测量精度变差。若待测元素的共振线附近不存在由光源发射的其他谱线时,则可用稍大的光谱通带宽度也不会引起大的坏处,当然宽度过大将使微弱残余的散射光落到检测器上,导致工作曲线线性关系变差,而且信噪比也会变小。显然我们应采用待测共振线正好与其他谱线能分开的最大狭缝宽度,对于我们这台仪器将选用第一档(其宽度是 0.08 毫米则光谱通带宽度是 1.3 Å),这对大多数元素的测定是适宜的。原子吸收具有独特的选择性。

#### 5. 扩大测定的动态含量范围

原子吸收光谱法测定的动态含量范围通常大约只有一个数量级左右。但在测定晶体样品时往往既要测量低含量样品,又要测量高含量样品,为此就必须采取必要的措施扩大测定的动态范围。我们考察了燃烧器旋转角度对灵敏度的影响,制作相对斜率(测量在不同燃烧器旋转角度下工作曲线的斜率并与旋转角度为零时的工作曲线的斜率之比称为相对斜率)与燃烧器旋转角度的关系曲线,示于图 5,结果表明随着燃烧器的旋转角度的增大工作曲线的斜

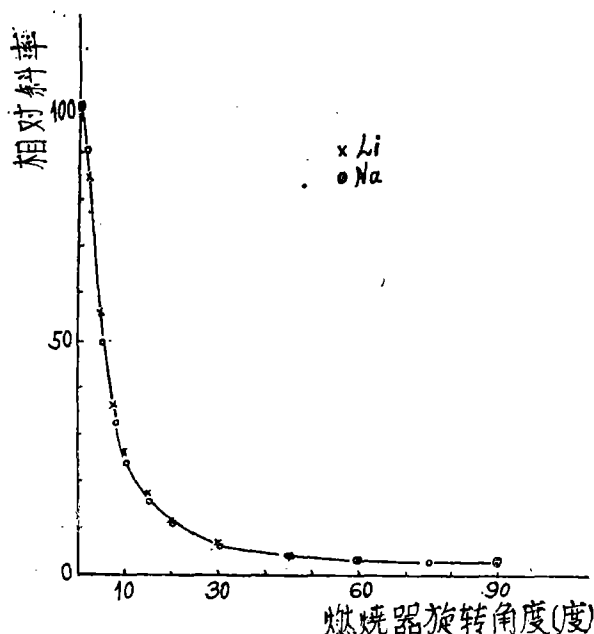


图 5 燃烧器旋转角度对工作曲线斜率的影响

率急剧减小,也就是灵敏度急剧下降,转角大于30度时工作曲线斜率变化不大,转角在45到90度范围内工作曲线的斜率变化更小了。锂的工作曲线的相对斜率与燃烧器转角的关系曲线与钠的相同。并且可以认为不管什么元素它的相对斜率与燃烧器转角的关系曲线都将遵循这条曲线(燃烧器长100毫米),这是由于燃烧器的转角改变时有效吸收池厚度随之改变它与测定元素无关的缘故。众所周知改变燃烧器转角就是改变吸收池厚度,吸收池厚度大灵敏度高,吸收池厚度小灵敏度低。燃烧器转角由0到90度则灵敏度约降低30倍,也就是说测定的动态范围可扩大30倍左右,于是改变燃烧器的旋转角度可使锂的测定动态范围为 $1 \times 10^{-3}\%$ —— $6 \times 10^{-1}\%$ ;钠为 $1 \times 10^{-3}\%$ —— $3 \times 10^{-1}\%$ 在测定样品时选择适当的燃烧器转角便能方便地测定不同含量的试样。同时由于我们选用较低的测量高度,所以火焰飘动引起的偏差比采用高的测量高度所引起的偏差小得很多,可以减小到尽可能低的程度。当然扩大测量的动态范围还可以采用其他办法,诸如选用次灵敏吸收线,稀释样品液液,改变标尺扩展挡数和提高测量高度等办法,但我们认为藉助旋转燃烧器的角度方便些。显然如果还要进一步扩大测定的动态范围那么可以同时采用上述其中两种办法相搭配,譬如既旋转燃烧器角度又选用次灵敏线等等,视具体情况而定。

#### 6. 基体氯化钾的影响及钠和锂的相互影响

我们测量在不同浓度的氯化钾情况下锂和钠的吸光度,见表4和表5,钠的吸光度随钾的浓度增加而增高,这说明钠原子在火焰中产生电离作用,由于易电离元素钾能提供自由电子使钠的电离平衡向中性原子方向移动,服从质量作用定律,它起到电离抑制的作用。在基体氯化钾5毫克/毫升情况下工作曲线线性很好(见图4)。在测定样品时要求待测样品的基体氯化钾浓度与标样一致,均为5毫克/毫升。对于锂来说,氯化钾浓度小于5毫克/毫升时

表 4 氯化钾对锂的影响

氯化钾浓度(毫克/毫升)	0	0.20	0.50	2.5	5.0	10	20
吸光度(格)	18.4	19.0	19.0	18.4	18.4	17.6	16.1
相对吸光度*(%)	100	103	103	100	100	95.7	87.5

\* 相对吸光度指的是有氯化钾存在下测得的吸光度与不存在氯化钾测得的吸光度的百分比

表 5 氯化钾对钠的影响

氯化钾浓度(毫克/毫升)	0	0.20	0.50	1.0	2.0	5.0	10
吸光度(格)	19.5	20.8	21.6	22.7	22.3	24.3	26.3
相对吸光度*(%)	100	107	111	116	114	125	135

\* 所表示的意义同表 4

不影响锂的测定, 氯化钾大于 10 毫克/毫升使锂的吸光度下降。上述结果说明锂不存在电离干扰。同样测定锂时, 标样和试样中氯化钾浓度均为 5 毫克/毫升。

锂和钠的相互影响情况是这样的, 钠与锂重量比为 100:1 时钠不影响锂的测定, 锂与钠重量比为 20:1 时锂不影响钠的测定。

### 三、应 用

用人工合成的方法配制标样, 其中氯化钾浓度为 5 毫克/毫升, 锂分别为 0.1 0.2 0.5 1 2 4 10 20 30 微克/毫升, 钠分别为 0.1、0.2、0.5、1、2、4、8、15、30 微克/毫升。晶体氯化钾用去离子水溶解, 其氯化钾浓度为 5 毫克/毫升。按表 1 工作条件进行测定。本法对本校物化研究室所研制的氯化钾色心晶体材料及其中间样品中的锂、钠、及锂和钠进行测定, 既测定了晶体生长炉中各部位晶体样品, 又测定了炉渣及烟灰样品。两年来的实践证明该方法简便准确可靠。为我校物化研究室色心晶体的研制提供了有效的分析方法和有用的数据(样品分析结果从略), 支持和促进了色心晶体的研制工作。

### 参 考 文 献

- [1] G.Dube, M. I. Boulos, Spectroscopic multielement study in an ICP, Canadian J. Spectroscopy, 22, 3, (1977), 68.
- [2] 胡丰、刘群柱、王瑞陵、钱国英, 火焰光谱研究中的三维表法, 分析化学, 9, 4(1981), 392.
- [3] 余国辉译, 原子吸收光谱法(威尔茨), 海洋出版社, (1980), 51.