

含氧有机物对碱金属火焰原子发射光谱发射强度的影响规律

杨恒锐, 姚淑心*

四川师范大学化学与材料科学学院, 四川 成都 610066

摘要 火焰原子发射光谱法(FAES)常用于分析检测碱金属各元素。实验结果表明,当试样中含有在水中溶解度较大的含氧有机物时,会对碱金属元素的火焰原子发射辐射强度产生影响。不同种类,不同浓度的含氧有机物使碱金属元素的发射强度改变的幅度是不同的,影响规律也有很大差异。有机物同分异构体以及官能团数量上的差异也对碱金属元素的发射强度产生影响,其影响规律也不相同。

主题词 火焰发射光谱; 碱金属; 含氧有机物; 发射强度

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)11-2143-04

引言

由于碱金属元素所形成的化合物通常性质相似,溶解度又很大,利用生成沉淀或形成配合物的方法进行检测,很容易因在过程中损失而造成分析结果存在较大的误差,难以满足痕量分析灵敏度的要求。因此现在对碱金属元素多采用仪器分析方法进行检测。碱金属元素在火焰中很容易被激发而产生特征光谱,所以火焰原子发射光谱法对碱金属元素有很高的分析灵敏度和准确性,是检测碱金属元素的一种有效方法^[1-4]。

在火焰原子发射光谱分析中,溶剂类型和状态直接影响元素在火焰中雾化、离解、激发以及发射辐射的强度。为了有效地排除干扰,同时提高火焰原子发射分析的灵敏度,近年常使用有机溶剂萃取富集待测元素,并以有机溶剂代替水溶液喷入火焰来改善试液的物理性能和雾化状态^[5-9]。当在试液中存在能与水混溶的含氧有机物,或需要在含水的含氧有机物中检测碱金属元素时,大量含氧有机物的存在将对发射强度产生增感作用。我们实验了不同浓度的在水中溶解度较大的含氧有机物对碱金属元素(除Fr外)发射强度的影响,得到了它们的影响规律。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器: AA-646 原子吸收分光光度计(日本岛津公司); 分析天平(± 0.0001); 振荡器(江苏太仓市实验设备厂)。

试剂: 锂、钠、钾、铷和铯标准储备液(均为光谱纯试剂配制); 甲醇、无水乙醇、正丙醇、异丙醇、乙二醇、丙酮(均为分析纯); 二次亚沸蒸馏水。

1.2 实验方法

(1) 取锂标准溶液于比色管中,加入甲醇,分别制成总体积各为 10.00 mL,甲醇含量分别为 90%, 80%, 70%, 60%, 50%, 40%, 30%, 20%, 10% 和 0.00% 含锂为 $1.00 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 以及含锂为 4.00, 7.00, $10.0 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的甲醇系列; 放置在振荡器上充分混合均匀后,用原子吸收分光光度计采用乙炔-空气火焰测定其发射强度。

(2) 按(1)的方法分别制成含锂的乙醇系列、正丙醇系列、异丙醇系列、乙二醇系列及丙酮系列。在原子吸收分光光度计上测定发射强度。

(3) 按(1)的方法分别制成含钠、钾、铷和铯的甲醇系列; 无水乙醇系列; 正丙醇系列; 异丙醇系列; 乙二醇系列; 丙酮系列。在相同提升量下用原子吸收分光光度计测定发射强度。计算出发射强度的增加百分率。

2 结果与讨论

2.1 不同种含氧有机物对碱金属族各元素火焰原子发射光谱发射强度的影响规律

实验结果看出,不同种类的含氧有机物对碱金属发射强度影响的规律有显著的差异,对同种碱金属元素发射强度的增加百分率也不相同。其中甲醇、乙醇对碱金属元素的影响趋势类似。随甲醇、乙醇含量的增加,碱金属元素的发射强度都是增加的。甲醇、乙醇浓度较低时通常发射强度增加的

收稿日期: 2005-08-28, 修订日期: 2005-11-28

基金项目: 国际科学基金(C138511)资助

作者简介: 杨恒锐, 1980年生, 四川师范大学化学与材料科学学院硕士研究生 * 通讯联系人

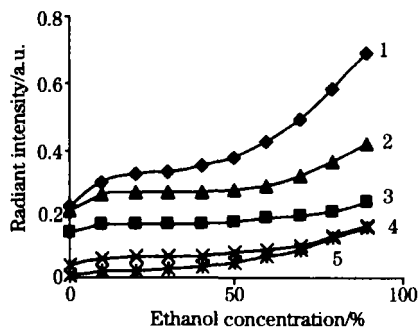


Fig 1 Influence of ethanol strength concentration on the radiation of all alkaline elements

1: Li 系列; 2: K 系列; 3: Na 系列; 4: Rb 系列; 5: Cs 系列

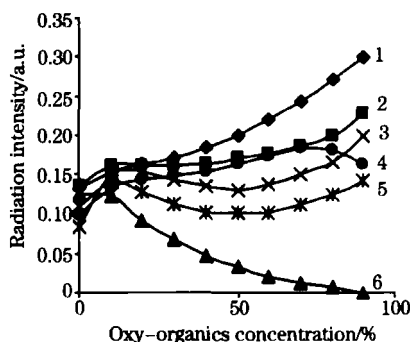


Fig 2 Influence of various oxy organics on the radiation intensity Na

1: 甲醇系列; 2: 乙醇系列; 3: 正丙醇系列;
4: 丙酮系列; 5: 异丙醇系列; 6: 乙二醇系列

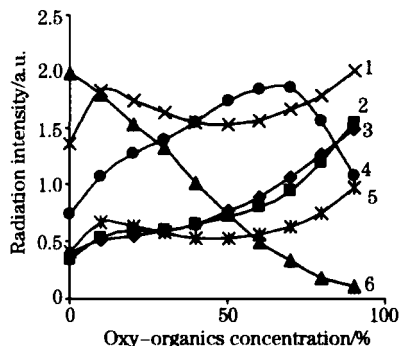


Fig 3 Influence of various oxy organics on the radiation intensity Rb

1: 正丙醇系列; 2: 乙醇系列; 3: 甲醇系列;
4: 丙酮系列; 5: 异丙醇系列; 6: 乙二醇系列

Table 1 Percentage(%) of the radiation increment of alkali metals($4 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) affected by acetone

碱金属	丙酮含量/ %								
	90	80	70	60	50	40	30	20	10
Li	- 36 6	- 14 7	19 4	48 1	64 4	65 3	61 1	41 9	35 5
Na	66 3	85 7	86 7	76 5	66 3	57 1	52 0	45 9	34 6
K	243 5	258 3	218	174	132	107	82 6	61 7	40 8
Rb	45 9	112	151	148	136	110	89 2	71 6	44 6
Cs	- 64 9	- 52 6	- 31 6	1 75	61 4	122 8	161 4	151	71 9

Table 2 Percentage(%) of the radiation intensity increment of Na affected by 80% oxy organics

	甲醇	乙醇	正丙醇	异丙醇	丙酮
1.00/($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)	230	139	117	64.8	141
4.00/($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)	106	48.2	96.4	14.8	85.7
7.00/($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)	58.7	24.7	69.8	- 4.16	61.2
10.0/($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)	43.6	16.9	51.5	- 11.1	44.6

2.2 同浓度的有机物对不同浓度的碱金属发射强度的影响

在同一浓度的含氧有机物中, 随碱金属含量增大, 发射强度的增加百分率逐渐下降(见表 2)。

2.3 单元醇和多元醇对碱金属发射强度的影响

乙醇体系里, 碱金属各元素的发射强度都是增加的(见表 3)。当含氧有机物改变成乙二醇后, 结构中羟基数量增加, 形成更多氢键, 溶液粘度增加, 溶液的表面张力发生了

幅度也比较小, 当浓度达 90% 时, 有些元素的发射强度可增加几十倍。如甲醇可使 $\text{K}(1.00 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1})$ 发射强度增加百分率达 1 523%。乙醇对碱金属各元素发射强度的影响趋势如图 1。但并不是所有的含氧有机物对碱金属发射强度都有这样的趋势, 从图 2 和图 3 可以观察到, 在乙二醇体系中碱金属元素的发射强度都是逐渐下降的。而且随乙二醇含量增大, 下降的幅度也逐渐增大。正丙醇体系中, 正丙醇含量在 10% 时, 碱金属的发射强度有较大的增加, 以后逐渐下降再上升, 50% 处存在一个最小值。丙酮对碱金属发射强度影响趋势却随丙酮浓度增大先上升后下降, 对不同的碱金属元素发射强度增加的最大点是不同的, 但从 Li Cs 呈现出一个规律的变化规律。见表 1。

改变, 从而影响了溶液的提纯量和雾化解离效果。从表 4 可见, 碱金属各元素在乙二醇体系中的发射强度都比在纯水中的发射强度要低。而且乙二醇浓度越大, 发射强度降低的幅度也越大。在丙三醇中则降得更低。

2.4 同分异构体对碱金属发射强度的影响

在正丙醇和异丙醇体系中, 碱金属各元素发射强度随含氧有机物浓度增加而改变的趋势类似, 在有机物浓度为 40% 或 50% 处发射强度的增加百分率存在一个最小值。但在这两个体系中浓度相同的异构体对相同的碱金属元素的发射强度增加百分数差别却很大(见表 5 和表 6), 从表 6 可以看到, 在异丙醇中碱金属元素的辐射强度不完全都是增大的, 而且碱金属原子半径越小, 发射强度减小得越多。可见异构体中羟基的位置不同, 与碱金属元素的相互作用力是不相同的, 这个作用力的大小也与碱金属元素本身的性质有关, 溶液在火焰中雾化、解离的原子化条件就有较大的差异。

Table 3 Percentage(%) of the radiation intensity increment of alkali metals(4 mg• mL⁻¹) affected by ethanol

碱金属	乙醇含量/ %								
	90	80	70	60	50	40	30	20	10
Li	222	169	126	92 9	70 1	57. 9	50 5	46 7	37. 3
Na	68 9	48 2	37. 8	31. 1	25 9	20 7	20 0	19 3	18 5
K	103	73 7	49 7	36 1	29 8	27. 8	27. 3	25 8	24 8
Rb	345	245	171	131	108	85 1	74 3	71. 4	54 3
Cs	1 744	1 244	811	556	389	267	189	133	88 9

Table 4 Percentage(%) of the radiation intensity increment of alkali metals(4 mg• mL⁻¹) affected by glycol

碱金属	乙二醇含量/ %								
	90	80	70	60	50	40	30	20	10
Li	- 90 4	- 85 2	- 80 1	- 72 6	- 64 5	56 3	- 43 5	- 30 4	- 17 8
Na	- 99 2	- 90 3	- 88 6	- 82 1	- 72 3	- 62 6	- 45 5	- 25 2	- 16 3
K	- 92 6	- 89 5	- 85 8	- 79 6	- 73 4	- 65 4	- 53 7	- 38 3	- 23 4
Rb	- 93 9	- 90 4	- 82 4	- 74 8	- 62 3	- 48 7	- 33 7	- 22 6	- 10 0
Cs	- 96 6	- 94 1	- 89 9	- 83 2	- 71 4	- 58 8	- 42 8	- 28 6	- 13 4

Table 5 Percentage(%) of the radiation intensity increment of alkali metals(7 mg• mL⁻¹) affected by n propanol

碱金属	正丙醇含量/ %								
	90	80	70	60	50	40	30	20	10
Li	86 8	57 8	52 6	42 2	38 7	37 9	40 2	40 7	36 7
Na	95 5	69 8	58 8	49 3	47. 1	44 8	52 9	63 2	61. 3
K	90 8	56 8	45 1	37. 9	34 3	32 3	42 2	50 6	49 3
Rb	32 9	21. 6	13 3	8 33	7. 50	8 33	13 7	20 4	23 3
Cs	59 8	43 9	33 6	26 2	19 6	21. 6	27. 1	30 8	33 6

Table 6 Percentage(%) of the radiation intensity increment of alkali metals(7 mg• mL⁻¹) affected by isopropyl alcohol

碱金属	异丙醇含量/ %								
	90	80	70	60	50	40	30	20	10
Li	- 34 7	- 38 8	- 41. 4	- 43 3	- 43 5	- 36 0	- 26 5	- 10 9	5 79
Na	11. 3	- 4 16	- 11. 9	- 14 8	- 17. 2	- 14 28	- 6 55	7 14	17. 86
K	46 8	16 6	0 332	- 2 07	- 2 41	- 0 332	13 6	35 8	52 5
Rb	85 4	45 1	23 1	10 9	6 1	12 2	24 4	47. 5	63 4
Cs	614	400	271	192	164	150	142. 8	142 8	107

3 结 语

试液中含有在水中溶解度很大的含氧有机物时, 改变了试液的表面张力、试液中分子间的作用力以及碱金属元素的存在形态, 同时也改变了火焰温度。从而影响了碱金属各元素在火焰中的雾化和解离状态, 使原子在火焰中发射强度发

生了改变。发射强度的改变随含氧有机物的种类和浓度的不同呈规律性变化。含氧有机物结构不同, 对发射强度的影响机理有所差异, 因此发射强度的增加百分率相差很大, 影响规律也不同。了解这些影响趋势和规律, 在用火焰发射光谱法测定试样中的碱金属元素含量时, 可以避免由于使用不同方法处理得到的试液以及标准溶液系列中含氧有机物浓度的不一致性而产生测定误差。

参 考 文 献

[1] DING Feng zhen, ZHANG Pi xun(丁凤珍, 张丕训). Rock and Mineral Analysis(岩矿测试), 2000, 19(2): 146.
[2] QU Rong lin(渠荣遴). Modern Scientific Instruments(现代科学仪器), 2000, (2): 41.
[3] WANG Xiu min, CHEN Yan chang, GU Jiu tao, et al(王秀敏, 陈彦昌, 谷俊涛, 等). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析试验室), 2004, 23(8): 75.
[4] LIU Li hang, DU Wei zhen(刘立行 杜维贞). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(1): 74.
[5] KE Yi kan, et al(柯以侃, 等). Handbook of Analytical Chemistry, Spectral Analysis (分析化学手册, 光谱分析). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 1998, 325.

- [6] MA Yī qún, PAN Xiǎo-mín, ZHOU Shì xī ng(马依群, 潘小敏, 周世兴) . Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析) , 2000, 20(3) : 352.

The Influence of Oxy-Organics on the Emission Intensity of Flame Atomic Emission Spectrometry(FAES) of Alkali Metals

YANG Hēng rui, YAO Shū xī n*

Academy of Chemistry, Sichuan Normal University, Chengdu 610066, China

Abstract Flame atomic emission spectrometry(FAES) is frequently used to analyze various alkaline elements. The effects of concentrated oxy-organics in water solution on the radiation intensity of alkaline elements FAES were studied. The species and concentration of oxy-organics may affect the radiation intensity variation amplitude of alkaline elements and also the tendency of the mutation can be different dramatically. Similarly, the emission intensity of alkaline elements can be affected by isomers or variation of the quantity of functional group, and the trend is different either.

Keywords Flame atomic emission spectrometry; Alkal metals; Oxy-organics; Emission intensity

(Received Aug. 28, 2005; accepted Nov. 28, 2005)

* Corresponding author