

直流电弧放电中的高温化学反应

胡斌 江祖成 廖振环 曾云鹤

武汉大学化学系, 430072

摘要 本文对近年来国内外关于直流电弧放电中的高温化学反应的应用进展进行了综述。参考文献72篇。

关键词: 直流电弧, 高温化学反应。

一、概述

自从电感耦合等离子体光源(ICP)用于发射光谱分析后, ICP在原子发射光谱光源中的优势已被大量的文献所证实。但应看到, 近几年来经典光源(电弧/火花)的性能也不断改进, 光源的可控性和稳定性得到了一定的改善。统计表明^[1], 直流电弧用于矿物、难熔物及陶瓷等物料的分析仍然在增加, 由于该激发光源可以满足固体粉末样品的分析要求, 因此, 以电弧为激发光源的光谱分析法目前仍然具有不可低估的重要作用。

二、电弧放电中的高温化学反应

直流电弧放电中的高温化学反应研究一直是发射光谱分析中一个相当活跃的课题。人们利用电极高温, 使电极孔穴中的待测组份或基体与加入的化学试剂(热化学反应剂或载体)之间发生高温化学反应, 改变待测组份或基体的挥发性, 实现待测元素与基体间的分馏, 从而明显地改善了分析方法的灵敏度和精密度。

其高温化学反应能否发生以及反应进行的程度, 可根据反应的Gibbs自由能变化 ΔG° 值来进行估计。若 $\Delta G^\circ < 0$, 则该化学反应可能进行。但在实际工作中, 人们往往采用X射线和热重分析对电极孔中残留物的化学组成及结构进行分析, 以此判断电极化

学反应发生的可能性。

影响电极化学反应的因素有电极温度、电极形状、化学反应剂的用量以及试样的组成等。一般来说, 电极温度应高于发生该化学反应所需的最低温度以及试样物质晶格松散温度和反应剂的离解温度, 但不能使试样烧结或熔融。

游离态卤素有很强的化学活性, 在高温下能与许多金属或其氧化物作用形成较易挥发的卤化物。因此卤化反应的研究和应用也最为广泛。

1. 氟化反应

在高温下氟能与一些结合得非常牢固的氧化物(如 TiO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 等)和碳化物(B_4C)作用^[2], 形成较易挥发的氟化物。最常用的氟化剂有 NaF 、 LiF 、 CaF_2 、 BaF_2 、 SrF_2 、 PbF_2 、 ZnF_2 、 NH_4F 以及聚四氟乙烯(PTFE)等。

氟化反应既可用于难熔基体中的中等和易挥发元素的测定, 也可用于难熔基体中难挥发杂质的分析。文献^[3]报道以 ZnF_2 为氟化剂, 测定了 NiO 中难熔元素Ti、Mo、W、Zr, 检出限达 $0.x \mu\text{g/g}$ 。文献^[4]报道了 AlF_3 作氟化剂, 反应产物 REF_3 的沸点较 FeF_3 低, 借此分离RE和Fe。吴景铤等^[5]提出将分析物先用 HF 煮解, 再在电弧中继续进行氟化反应的方法。此法在分析硅酸盐试

样时不仅可使杂质元素的蒸发加快,而且可减少Si的分子光谱干扰,但试样中含B时,有B的挥发损失。

PTFE是一种高效有机氟化剂,尽管它受热分解时易溅跳,但它具有分解温度低($\sim 415^{\circ}\text{C}$)、不熔融、含氟量大和不影响弧温等优点。文献^[6,7]以PTFE为氟化剂研究了石墨粉中Al、Be、B、Mo、V等的蒸发行为,发现PTFE的存在,使这些元素的蒸发率大大提高,而碱金属元素和Fe由于形成相对难挥发的氟化物而使蒸发速度减慢。作者测定了标准样品中的V、Mo、Ti等,结果和参考值吻合。Kantor等^[8]利用载气引入易挥发的碳卤化合物(CCl_4 , CCl_2F_2)使之与难熔元素发生异相卤化反应,提高了难熔元素的挥发率,谱线强度增强近50倍。该法还有一个特点是不存在试剂的污染。文

献^[9-11]认为 $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 CuOHF 是较之 NaF 、 CaF_2 更为有效的氟化剂,对氟化反应机理和影响氟化反应的因素进行了深入系统的探讨,并以 $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为氟化剂分析了谷物试样和高纯 Y_2O_3 中痕量非稀土杂质,取得了令人满意的结果。总之,氟化反应对B和难熔元素RE、W、Mo、Zr、Hf、Nb、Ta、Ti、Cr、Si等的测定十分有效。有关氟化反应的应用见表1。

2. 氯化反应

常用的氯化剂有 AgCl 、 CuCl (Cu_2Cl_2)、 PbCl_2 和聚氯乙烯等。文献^[26-30]指出,碱金属、碱土金属以及 I_B 、 II_B 过渡金属的卤化物的存在不同程度地提高了稀土的谱线强度,增大了元素的蒸发率。作者认为这是由于卤化物与待测元素在电弧放电过程中发生了卤化反应,且这一反应具有异相反应的特征,

表1 直流电弧放电中氟化反应的应用

试 样	氟 化 剂	待 测 元 素	测定下限 ($\mu\text{g/g}$)	文 献
高纯钨	PTFE	Ag Al Co Cr Cu Ga Ge Fe Mn Ni Pb Tl Bi Sn	0.01—1	[12]
氧化铌	$\text{AgCl} + \text{NaCl} + \text{NaF}$	Al Ca Co Cr Fe Mg Mn Mo Ni Si Tl Zr	1.0—8.0	[13]
铁 矿	PTFE	Al As Ca Co Cr Cu Mn Mo Nb Ni Pb Sb Sn Ti V Zn Zr	0.8—20	[14]
岩 石	$\text{LiF} + \text{S}$	Sn Pb	0.8, 1.5	[15]
矿 石	$\text{NaF} + \text{CaCl}_2$	Ag B Mo W Sn Co V Cr Ni Pb	0.28—3.5	[16]
纯石墨	NaF	Al B Cr Fe Mg Mo Ni Pb Si Sn Zn V Cd Ca Co	0.25—10	[17]
氟化钙	CuOF	B	0.1	[21]
矿 石	LiF	B	1	[19]
钢	HF	B	10	[20]
UF_4	NaF	B	0.07	[18]
WO_3	NaF	Al As Ba Be等28种杂质成分	0.003—3	[22]
铀	$\text{LiF} + \text{AgCl}$	Zr Th	0.05, 0.1	[23]
高纯 Yb_2O_3	LiF	Al Bi Cd Co Cr Fe Mg Mn Ni Pb Sb Sn Ti V Zn	1—19	[24]
蛇纹石	LiF	B	11	[25]

卤素阴离子的作用还依赖于基体的组成,而碳粉是测定稀土元素最有效的基体。陈见微等^[31,32]认为稀土基体存在时卤化物对非稀土元素谱线的增强起着重要作用,杂质元素谱线增强与其同卤化物的卤化反应有关,但电弧的温度主要由基体支配,载体的影响不明显。Florian等^[33]研究了添加物对电弧主要性能参数的影响,发现CuCl可以提高精密密度,这与CuCl是强氯化剂且Cu高电离电位利于电极孔中化学反应发生有关。值得一提的是,文献^[34]以聚氯乙烯为氯化剂利用弧烧过程中稀土发生氯化反应的差异,使轻重稀土之间发生分馏。该法已应用于高纯 Y_2O_3

中轻稀土杂质的测定^[35]。

氯化反应在矿物原料分析中应用最为广泛(表2)。陈寿根等^[36]以 $CdCl_2$ 为热反应剂测定了锆英石、独居石、黑钨矿等复杂矿物中的Nb和Ta,仅需5mg试样,使用一套标准可测单矿物中0.04% Nb和0.025% Ta。此外,作者还对氯化反应在矿物原料中的分析应用进行了一系列研究^[37-39],取得了较好的效果。林昌森等^[40]以 $CdCl_2 + AlF_3$ 为热反应剂测定了土壤中的14个杂质,其测定下限从0.01 $\mu g/g$ Ag到1 $\mu g/g$ W。

3. 碘化反应

相对来说,碘化反应的研究和应用要少

表 2 直流电弧放电中氯化反应的应用

试 样	氯 化 剂	待 测 元 素	测定下限 ($\mu g/g$)	文 献
SiO_2	Cu_2Cl_2	Mo W	0.05, 5	[41]
TiO_2	AgCl	Al B Bi Ca Cd Co Cr Cu Fe Ga Ge In Mg Mn Mo Ni Pb Sb Sn Tl V Zr	1—0.1	[42]
地质试样	$CdCl_2$	Mo W	0.7, 0.1	[43]
地质试样	$PbCl_2 + AgNO_3$	W	0.3	[44]
岩 石	AgCl	Co	0.05	[45]
地质试样	$AlCl_3 + NaF$	B Be	0.52, 0.12	[46]
地质试样	$NH_4Cl + Li_2SO_4$	Ag Bi Cd Ga Ge In Mn Sn Tl W	0.01—1.0	[47]
磷 矿	CsCl + KBr	16个稀土元素	1—50	[48]
磷酸盐	KCl	La Ce Pr Nd Sm Eu Gd Tb Dy Tm Yb Lu Y	0.13—0.44	[49]
高纯 TiO_2	RbCl	K Na Li Cs Ba Sr	0.02—5	[50]
高纯 Er_2O_3	NaCl	Al Bi Cd Co Cr Cu Fe Mg Mn Ni Pb Sb V	0.43—10	[51]
高纯 Y_2O_3	LiCl	B Bi Cd Co Cr Mn Ni Pb Sn V Zn	0.06—8.5	[52]
高纯 Nd_2O_3	AgCl或NaCl	Bi Co Cr Mn Ni Pb Sb Sn Zn	1—12	[53]
高纯 Dy_2O_3	NaCl	Al Co Fe Mg Mn Ni Pb Sb Sn V	1—30	[54]
高纯 Dy_2O_3	AgCl	Bi Cu Fe Mg Mn Ni Pb	1—5	[55]
高纯 Sm_2O_3	NaCl	Al Ca Co Cr Fe Mn Ni Si	0.5—20	[56]
高纯铅	NaCl	Al Bi Ca Cd Co Cr Ga As Ag In Fe Mg Mn Ni Sb Sn Te Ti Tl V Zn	0.005—0.2	[57]

得多, 碘化剂可采用碘或碘化物。

文献^[58]将电弧中蒸发和激发过程分开, 考察了碘的作用, 认为 I_2 的存在仅仅影响元素的传质过程。陈礼宽等^[59]报道以 $ZnO-I_2(9:1)$ 为载体, 提高了 Δu 与基体元素的分馏效应, 方法可用于矿石中 $0.03\mu g/g$ Au的测定。有人^[60]以 $CuI_2 + CdI_2$ 为碘化剂测定岩矿中Bi、In、Tl, 检出限分别为0.05、0.3、 $0.3\mu g/g$ 。应用碘化反应测定地质试样中多种痕量元素的方法也见报道^[61,62]。陈寿根等^[63]用 $NH_4F + LiI$ 混合卤化剂分析岩石中Ge、Sn、Bi、Tl, 此混合卤化剂较之单一的要好。

4. 硫化反应

常用的硫化剂有硫磺粉、 Sb_2S_3 和有机硫化剂NaDDTC。文献^[64]应用热力学方法对晶体硫、 Sb_2S_3 、 $CuCl_2$ 、 $AgCl$ 、 NaF 等热反应剂与 WO_3 和 Fe_2O_3 在碳电极中可能发生的反应, 按800K和1600K计算反应前后的 ΔG° , 结果表明: 1600K时除 NaF 外, 其余热反应剂都能与 WO_3 和 Fe_2O_3 进行反应。计算值和实验结果还表明, 当使用晶体S、 Sb_2S_3 作热反应剂时, 可使W、Fe在蒸发时间上得到分离。Morgulis等^[65]探讨了CdS和 Sb_2S_3 作载体时对痕量元素从电极孔中蒸发, 谱线强度以及减少基体效应的影响。文献^[66]还指出 HgS 和 CuS 对Pb、Rh、Cd、Cr、Zn、Ca、Ba、V有增敏作用。文献^[67]以 Sb_2S_3 作硫化剂, 在较低的温度下($550^\circ C$)试剂分解出对Fe蒸发起抑制作用的游离硫, 并与W形成易挥发的 WS_2 , 明显地改善了W的检出限, 其测定下限达 $\mu g/g$ 级。该法对基性岩和铁矿物样品中W的测定特别适用。此外, 以 $K_2S_2O_7$ ^[68,69]为硫化剂测定地质试样和黄铁矿中痕量的Ge、In、Tl、As、Sb、Bi等的方法也有报道, 测定下限为0.1— $10\mu g/g$ 。

5. 碳化反应

碳是相当强的还原剂, 在高温下许多金属氧化物均可被碳还原生成低价氧化物或碳化物(如REC、WC、ZrC等)。碳化反应主要用于某些能形成难熔碳化物的基体中杂质元素的测定。利用W的碳化反应, 可以提高测定 WO_3 中许多杂质元素的灵敏度^[70]。

6. 氧化反应

氧化反应对于测定那些金属呈难挥发, 而氧化物呈易挥发的元素(如Re、Mo、W等)是很有效的。文献^[71,72]报道以 $PbO + K_2SO_4(95:5)$ 为化学反应剂, 使Re以 Re_2O_7 或 ReO_2 形式蒸发进入等离子体, 方法的检出限达 $20ng/g$ 。

参考文献

- [1] J. Fijelkowski, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **324**, 519, 1986.
- [2] G. Rossi, G. Soldani, *Analyst*, **97**(115), 124, 1972.
- [3] N. I. Zolotareva, et al., *Zh. Anal. Khim.*, **41**, 805, 1986.
- [4] 王桢枢等, 《理化检验》(化学分册), 19(3), 12, 1983.
- [5] 吴景铤, 李雅英, 《光谱学与光谱分析》, 7(2), 20, 1987.
- [6] A. Delijiska, et al., *Acta Chim. Hung.*, **116**, 235, 1984.
- [7] C. Pravecva, et al., *Acta Chim. Hung.*, **126**, 385, 1989.
- [8] T. Kantor, et al., *Spectrochim. Acta*, **35B**, 401, 1980.
- [9] 胡斌, 江祖成, 廖振环, 曾云鹗, 《分析试验室》, 9(5), 1, 1990.
- [10] 胡斌, 江祖成, 廖振环, 曾云鹗, 《高等学校化学学报》, 11, 1129, 1990.
- [11] 胡斌, 江祖成, 廖振环, 曾云鹗, 《武汉大学学报》(自然科学版), 待发表.
- [12] 杨铁钢, 《分析化学》, 10(4), 420, 1982.
- [13] 孔令仙, 《分析试验室》, 3(5), 39, 1984.
- [14] B. Morello, et al., *Appl. Spectrosc.*, **28**(1), 14, 1974.
- [15] V. S. Korzhakovskaya, et al., *Zh. Anal.*

- Khim., **40**, 840, 1985.
- [16] 林昌森, 毛春爱, 《理化检验》(化学分册), 24(2), 100, 1988.
- [17] T. R. Bernigie, et al., *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **303**, 452, 1981.
- [18] P. S. Murty, et al., *Anal. Lett.*, **7**, 147, 1974.
- [19] 李德全, 《理化检验》(化学分册), 20(3), 42, 1984.
- [20] 康继乐, 《理化检验》(化学分册), 17(5), 18, 1981.
- [21] S. V. Grampurohit, et al., *Anal. Lett.*, **7**, 293, 1974.
- [22] 许修禄等, 《铀矿选冶》, 8, 450, 1989.
- [23] A. G. Z. Dalvi, et al., *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **315**, 353, 1983.
- [24] 李全福, 谷虹, 《分析测试通报》, 5(1), 32, 1986.
- [25] M. Baucells, et al., *Appl. Spectrosc.*, **38**, 572, 1984.
- [26] 陈凤翔, 王子模, 《高等学校化学学报》, 5(2), 181, 1984.
- [27] V. M. Barinov, et al., *Zh. Anal. Khim.*, **37**, 27, 1982.
- [28] I. B. Brenner et al., *Microchim. J.*, **36** (1), 62, 1987.
- [29] A. A. Shtenke, *Zh. Anal. Khim.*, **40**, 2191, 1985.
- [30] L. I. Serdobova, et al., *Zh. Anal. Khim.*, **38**, 399, 1983.
- [31] 陈见微, 陆艺, 李丽, 《光谱学与光谱分析》, 9(3), 44, 1989.
- [32] 陈见微, 姜建壮, 《光谱学与光谱分析》, 7(2), 24, 1987.
- [33] K. Florian, et al., *Spectrochim. Acta*, **41B**, 1025, 1986.
- [34] 江祖成等, 《分析化学》, 9(3), 268, 1981.
- [35] 江祖成等, 《分析化学》, 9(5), 557, 1981.
- [36] 陈寿根等, 《理化检验》(化学分册), 20(5), 57, 1984.
- [37] 陈寿根, 《痕量分析》, 3(3-4), 71, 1987.
- [38] 陈寿根, 《分析试验室》, 2(3), 48, 1983.
- [39] 陈寿根, 《光谱学与光谱分析》, 5(4), 60, 1985.
- [40] 林昌森, 毛春爱, 《岩矿测试》, 8(1), 42, 1989.
- [41] E. I. Shuvalova, *Zh. Anal. Khim.*, **29**, 384, 1974.
- [42] N. F. Zakharina, et al., *Zh. Anal. Khim.*, **29**, 1170, 1974.
- [43] 林昌森等, 《岩矿测试》, 6(4), 270, 1987.
- [44] J. Kubova, *Chem. Zvesti*, **37**, 767, 1983.
- [45] 陈寿根, 李进, 《冶金分析与测试》, 5(3), 10, 1985.
- [46] 林昌森, 毛春爱, 《分析试验室》, 8(6), 60, 1989.
- [47] 丁宝卿, 《岩矿测试》, 6(4), 274, 1987.
- [48] 周桂兰, 《分析试验室》, 4(11), 60, 1985.
- [49] M. A. Eid, et al., *Spectrochim. Acta*, **38B**, 495, 1985.
- [50] R. Venkatasubramanian, *Anal. Lett.*, **14**, 731, 1981.
- [51] 李全福, 谷虹, 《分析试验室》, 4(9), 18, 1985.
- [52] 陈见微, 陈进勇, 《分析试验室》, 6(2), 6, 1987.
- [53] 陈见微, 张悦, 《分析仪器》, (4), 46, 1988.
- [54] 李全福, 《光谱学与光谱分析》, 8(5), 30, 1988.
- [55] M. J. Kamat, et al., *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **307**, 19, 1981.
- [56] 陈见微, 《稀有金属》, 13(2), 133, 1989.
- [57] L. I. Baranova, *Zavod. Lab.*, **51**(4), 25, 1985.
- [58] M. Tripkovic, et al., *Spectrochim. Acta*, **36B**, 1, 1981.
- [59] 陈礼宽, 沈瑞平, 《分析化学》, 11(6), 615, 1983.
- [60] V. I. Korsum, *Dokl. Akad. Nauk Tadzhik SSSR*, 16(7), 30, 1973.
- [61] 王鹤亭, 《分析试验室》, 5(8), 26, 1986.
- [62] 毛春爱等, 《岩矿测试》, 5(3), 196, 1986.
- [63] 陈寿根等, 《理化检验》(化学分册), 22(6), 336, 1986.

- [64] V. M. Pukhovskaya, et al., Zh. Anal. Khim., **39**, 842, 1984.
- [65] T. E. Morgulis, et al., Zh. Prikl. Spektrosk., **42**, 502, 1985.
- [66] L. I. Paulenko, et al., Zh. Anal. Khim., **42**, 1598, 1987.
- [67] A. Späčková, et al., Microchem. J., **27** (1), 97, 1982.
- [68] 吴景铎等,《岩矿测试》, 2 (2), 133, 1983.
- [69] 吴景铎等,《岩矿测试》, 4 (2), 175, 1985.
- [70] 杨西平, 孔令仙,《分析试验室》, 2 (1), 38, 1983.
- [71] N. Krásnoběva, et al., Spectrochim. Acta, **39B**, 1323, 1984.
- [72] N. Krásnoběva, et al., Bulg. Acad. Sci. Comm. Dept. Chem. Sofia, **17**, 218, 1984.
- 〈收稿日期: 1990年3月19日〉

High Temperature Chemical Reaction in D.C Arc Discharge

Hu Bin, Jiang Zucheng, Liao Zhenhuan and Zeng Yun'e
(Department of Chemistry, Wuhan University, 430072)

This review covers the developments in the field of high temperature chemical reaction occurring in D.C arc discharge during the past 10 years including 72 references.

Key words: high temperature chemical reaction

“庆祝《岩矿测试》创刊十周年专刊”征文启事

为庆祝《岩矿测试》创刊10周年, 本刊确定1992年第1期为专刊。其征文要求如下:

一、征文内容

1. 与岩矿测试相关的技术、方法、理论、仪器设备等的“综述评论”, 着重介绍各种方法技术10年来的重大发展, 突出反映其在岩矿测试领域的应用情况以及在地质找矿、地学研究事业中所发挥的作用, 并注意指出存在问题和前景。

2. 国内知名的分析测试 (特别是岩矿测试) 实验室情况报道。

3. 其它相关内容。

二、征文要求及处理

1. 应征作者请于1991年5月30日前将稿件全文寄送编辑部。

2. “综述评论”限在5000字以内, 引用主要文献最多不超过50条。“实验室介绍”限在1200字内 (同时可附代表性彩照)。

3. 投稿、约稿均送有关专家书面初审, 再由专刊评审小组终审, 决定稿件的取舍。稿件录用与否, 1991年8月30日前通知作者, 未录用稿件不再退稿。

《岩矿测试》编辑部

1991年1月30日