

**В.И. БАРСУКОВ**

**ПЛАМЕННО-ЭМИССИОННЫЕ И  
АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЕ  
МЕТОДЫ АНАЛИЗА И  
ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ СПОСОБЫ  
ПОВЫШЕНИЯ ИХ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ**

**МОСКВА  
«ИЗДАТЕЛЬСТВО МАШИНОСТРОЕНИЕ-1»  
2004**



**Барсуков Владимир Иванович** – кандидат химических наук, доцент кафедры физики Тамбовского государственного технического университета (ТГТУ), научный руководитель лаборатории спектрального анализа при кафедре физики ТГТУ.

В течение многих лет занимается исследованиями в области пламенного эмиссионного и атомно-абсорбционного методов анализа с целью повышения их чувствительности и точности инструментальными способами.

Организатор нескольких школ передового опыта для работников аналитических лабораторий сельскохозяйственных и промышленных предприятий, а также девяти Тамбовских областных научно-технических конференций по спектральному анализу и его применению, в работе которых принимали участие ведущие ученые из различных регионов страны.

Автор более 200 научных и учебно-методических работ.

**В.И. БАРСУКОВ**

**ПЛАМЕННО-ЭМИССИОННЫЕ И  
АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЕ  
МЕТОДЫ АНАЛИЗА И  
ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ СПОСОБЫ**

# ПОВЫШЕНИЯ ИХ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ

---

МОСКВА  
«ИЗДАТЕЛЬСТВО МАШИНОСТРОЕНИЕ-1»  
2004

УДК 543.42  
ББК 344  
Б26

Рецензенты:

Кандидат физико-математических наук,  
зам. начальника Отделения физических наук  
Российской Академии Наук  
*В.Б. Белянин*

Доктор технических наук, профессор  
Тамбовского государственного технического университета  
*Н.С. Попов*

**Барсуков В.И.**

Б26 Пламенно-эмиссионные и атомно-абсорбционные методы анализа и инструментальные способы повышения их чувствительности. М.: «Изд-во Машиностроение-1», 2004. 172 с.

Книга посвящена исследованиям в области пламенной фотометрии, а также атомно-абсорбционному анализу с электротермическим атомизатором с целью повышения чувствительности этих аналитических методов инструментальными способами (предварительный подогрев аэрозоля, интегрирование аналитического сигнала, выбор системы регистрации, способы подготовки пробы к анализу и др.).

Книга предназначена для широкого круга химиков-аналитиков, работающих как в научно-исследовательских, так и в заводских лабораториях. Может быть рекомендована студентам вузов, в учебные программы которых входят вопросы, связанные со спектральным анализом.

УДК 543.42

**БАРСУКОВ Владимир Иванович**  
**ПЛАМЕННО-ЭМИССИОННЫЕ И**  
**АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЕ**  
**МЕТОДЫ АНАЛИЗА И**  
**ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ СПОСОБЫ**  
**ПОВЫШЕНИЯ ИХ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ**

Монография

Редактор Т.М. Федченко  
Компьютерное макетирование Е.В. Кораблевой

Подписано в печать 7.10.04  
Формат 60 × 84 / 16. Бумага офсетная. Печать офсетная  
Гарнитура Times New Roman. Объем: 10,0 усл. печ. л.; 10,98 уч.-изд. л.  
Тираж 400 экз. С. 668<sup>М</sup>

«Издательство Машиностроение-1», 107076, Москва, Стромьинский пер., 4

Подготовлено к печати и отпечатано в издательско-полиграфическом центре  
Тамбовского государственного технического университета  
392000, Тамбов, Советская, 106, к. 14

## ВВЕДЕНИЕ

Современные темпы развития народного хозяйства (промышленность, сельское хозяйство, электротехника и электроника, вычислительная техника и космонавтика и т.п.) предусматривают более полное использование новых материалов, комплексной механизации и автоматизации в новых технологиях; совершенствование аналитического контроля химического состава сырья и продуктов его переработки. При этом использование традиционных химических методов в условиях современных требований технологических процессов часто ограничено временем анализа, пределом чувствительности, количеством анализируемого образца и необходимым для этого количеством вспомогательных химреактивов и т.п.

Современным требованиям отвечают спектральные методы анализа вещества, в частности, эмиссионная спектрофотометрия пламени и атомно-абсорбционный анализ. Они имеют ряд преимуществ перед другими химическими и спектральными методами: отсутствие необходимости предварительного разделения элементов, высокая экспрессность, экономичность (использование малого количества анализируемого образца), достаточно высокая точность и чувствительность, особенно в области малых концентраций, избирательность, документальность и т.д.

Следует отметить, что в настоящее время выпускается как отечественными, так и зарубежными фирмами достаточно большое количество спектрофотометров со средней и высокой разрешающей способностью, с одно- или двухлучевой системами регистрации аналитического сигнала. Например, отечественные спектрофотометры типа

С-302, С-112, С-115 и др., спектрофотометры зарубежных фирм Perkin-Elmer, Beckman, Ray-Unicam – разных моделей и других фирм, позволяющие проводить определение элементов с достаточно высокой точностью и чувствительностью. Но они достаточно дороги.

Во многих же аналитических или исследовательских лабораториях используются спектрофотометры, построенные на базе монохроматоров УМ-2, МДР-2, МДР-4 или от приборов СФ-4 и т.п. Они не так автоматизированы как серийные промышленные приборы, но по точности и чувствительности не уступают им. Однако как для одних, так и для других приборов имеется возможность достаточно простыми методами повысить чувствительность и точность определения элементов до нескольких порядков.

В предлагаемой работе приводится краткое обобщение результатов исследований, проведенных в течение ряда лет в лаборатории спектрального анализа Тамбовского института химического машиностроения, ныне Тамбовский государственный технический университет, по применению инструментальных методов повышения чувствительности и точности эмиссионной пламенной фотометрии и атомно-абсорбционного анализа с различными способами атомизации вещества.

## 1. ОСНОВЫ ЭМИССИОННОГО И АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО ПЛАМЕННОФОТОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Явление атомной эмиссии основано на излучении свободными атомами световой энергии при переходе их из возбужденного состояния с энергией  $E_i$  в состояние с меньшей энергией  $E_0$ . При этом частота линии излучения определяется формулой

$$\nu_{i,0} = \frac{E_i - E_0}{h}, \quad (1.1)$$

где  $h$  – постоянная Планка.

Интенсивность излучения или мощность световой энергии, отдаваемой единицей объема источника для какой-либо частоты, определяется числом возбужденных атомов и энергией перехода. Учитывая, что при термодинамическом равновесии в источнике возбуждения (пламя, при ламинарном истечении горючих газов, можно считать термодинамической уравновешенной системой) атомы распределены по закону Больцмана, получаем формулу для интенсивности излучения в виде

$$I = A_{i,0} \frac{q_i}{q_0} h \nu_{i,0} N_0 e^{-\frac{E_i}{kT}}, \quad (1.2)$$

где  $A_{i,0}$  – вероятность спонтанного перехода из состояния "i" в состояние "0";  $q_i, q_0$  – статистические веса атомов с энергиями  $E_i$  и  $E_0$ ;

$N_0$  – количество атомов в основном, "0" состоянии.

Принимая во внимание, что для большинства переходов  $A_{i,0}, \nu_{i,0}, q_i, q_0$  одного порядка, интенсивность излучения спектральной линии будет определяться температурой источника возбуждения и величиной энергии возбужденного уровня. Зависимость между интенсивностью излучения и концентрацией элемента в растворе при отсутствии ионизации подчиняется уравнению Ломакина – Шайбе

$$I = aC^b, \quad (1.3)$$

где  $C$  – концентрация элемента в растворе;  $a, b$  – параметры, постоянные для данного источника возбуждения и выбранной линии.

Из формулы (1.2) видно, что число атомов, находящихся в возбужденном состоянии при термодинамическом равновесии в источнике, невелико. Остальные находятся в основном состоянии и способны селективно поглощать энергию. В этом и состоит принцип атомно-абсорбционного спектрального анализа, который аналитически можно выразить законом Бугера – Ламберта – Бера

$$I = I_0 e^{-k_\nu l}, \quad (1.4)$$

где  $I_0$  – интенсивность падающего излучения;  $I$  – интенсивность излучения, прошедшего поглощающую ячейку;  $l$  – длина поглощающей ячейки (пламени);  $k_\nu$  – коэффициент поглощения для данной частоты.

Коэффициент поглощения является основной характеристикой для описания свойства линий поглощения. При малых оптических плотностях величина поглощения пропорциональна  $Nfl$ , при больших –  $\sqrt{Nfl}$ , т.е. определяется числом свободных атомов  $N$  в поглощающей ячейке, ее длиной  $l$  и силой осциллятора  $f$ .

Из формулы (1.4) получается зависимость

$$-k_\nu l = \ln I/I_0 \text{ или } kCl = \lg I_0/I = D, \quad (1.5)$$

где  $k$  – коэффициент пропорциональности;  $D$  – оптическая плотность;  $C$  – концентрация элемента.

В реальных условиях в силу немонохроматичности линий, сдвига их максимума, наличия тонкой структуры и т.п., формула (1.5) является лишь приближенной. Поэтому на практике для построения зависимости (1.5) используют экспериментальные данные, полученные по эталонам. При этом следует отметить, что градуировочные графики для анализа весьма различных по составу проб можно строить по единому комплексу эталонов. Вносимая при этом систематическая ошибка незначительна (не более 1,5 %). Кроме того, достаточно высокая степень свободы от помех со стороны других присутствующих элементов является одним из главных достоинств из целого ряда преимуществ атомно-абсорбционной фотометрии перед другими методами.

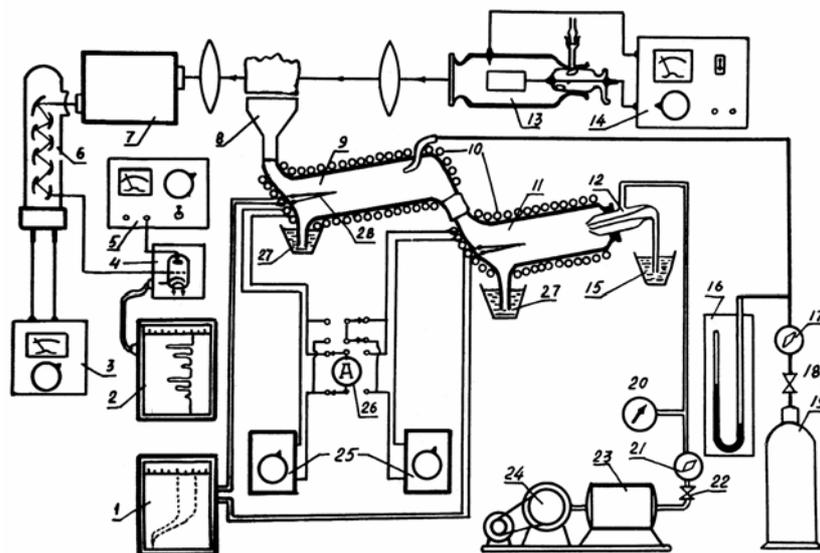
## 2. ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПЛАМЕННОЙ ФОТОМЕТРИИ

### 2.1. Принципиальная схема установки для пламенно-фотометрических исследований

Если рассматривать пламенно-фотометрические методы, то приборы, применяемые для целей эмиссионного и атомно-абсорбционного анализа в принципе схожи. Рассмотрим основные части (рис. 2.1):

#### 1. Система получения атомного пара:

– распылитель с камерами для получения аэрозоля анализируемого раствора;



**Рис. 2.1. Принципиальная схема установки для пламенно-фотометрических исследований:**

- 1 – прибор контроля степени нагрева камеры распылителя и корпуса горелки; 2 – пишущий потенциометр для регистрации интенсивности излучения или абсорбции; 3 – блок питания ФЭУ; 4 – катодный повторитель; 5 – устройство регистрации сигнала; 6 – ФЭУ; 7 – монохроматор; 8 – горелка; 9 – корпус горелки; 10 – нагреватели камеры распылителя и корпуса горелки; 11 – камера распылителя; 12 – распылитель; 13 – лампа с полым катодом (разборная); 14 – блок питания ЛПК; 15 – анализируемый раствор; 16 – манометр контроля горючего газа; 17 – регулятор давления горючего газа; 18 – вентиль; 19 – баллон с горючим газом; 20 – манометр контроля распыляющего газа; 21 – регулятор давления; 22 – вентиль; 23 – ресивер; 24 – компрессор; 25 – ЛАТРы; 26 – амперметр; 27 – приемники конденсата; 28 – термопары

– горелка, в которую поступает смесь газов и аэрозоля;

– пламя, используемое для возбуждения атомов при эмиссионном анализе или как поглощающая ячейка при атомной абсорбции;

– система питания горелки: газовый баллон, компрессор, стабилизаторы и регуляторы давления, расходомеры, манометры и т.д., обеспечивающие нормальную работу уже упомянутых узлов.

2. Система выделения: спектральный прибор (светофильтр, монохроматор, спектрофотометр и т.п.) с диафрагмами и щелями для выделения аналитической линии.

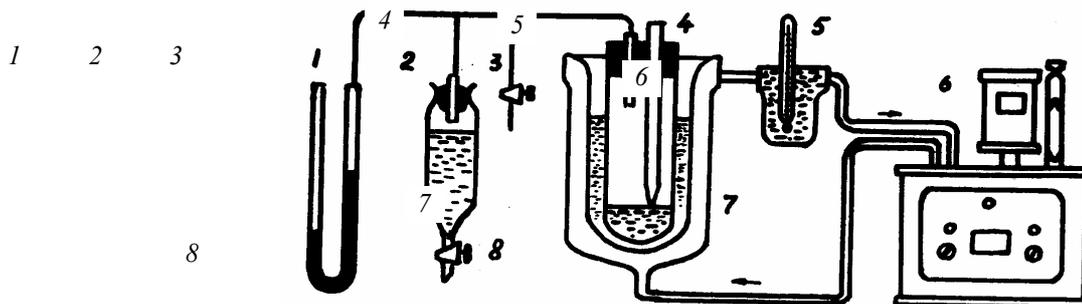
3. Регистрирующее устройство – система, объединяющая средства обнаружения излучения: фотосопротивления, фотоэлементы, фотоумножители, гальванометры, самопишущие потенциометры, блоки согласования и т.д.

4. Источники монохроматического излучения, применяемые в атомно-абсорбционной фотометрии, газоразрядные лампы с полым катодом, высокочастотные лампы и т.п. Системы, обеспечивающие нормальную работу этих источников – блоки питания, вакуумные системы, системы заполнения и др.

## **2.2. Оборудование для исследования физических свойств анализируемых растворов**

Схема установки для определения коэффициента поверхностного натяжения исследуемых растворов по методу пузырька, обладающего наибольшей точностью, представлена на рис. 2.2. Пробирка с исследуемым раствором и капилляром 4 для продавливания пузырька воздуха помещалась в стеклянный термостат 7, температура в котором задавалась с точностью до 0,5 °С и поддерживалась универсальным термостатом 6 типа УТУ или ТС-15м. Термометр 5 служил для дополнительного контроля температуры воды при ее выходе из термостата 7. Разряжение в рабочем пространстве пробирки создавалось вытеканием воды из респиратора 2. Кран 8 служил для регулирования скорости вытекания воды, что, в свою очередь, определяло частоту продавливания пузырьков через капилляр 4. Степень разряжения регист-

рировалась ртутным манометром 1, краном 3 выравнивалось давление в пробирке и манометре перед началом измерений.



**Рис. 2.2. Схема установки для определения поверхностного натяжения растворов:**

1 – манометр; 2 – респиратор; 3 – кран для соединения рабочей камеры с атмосферой; 4 – капиллярная трубка; 5 – контрольный термометр; 6 – термостат типа УТУ или ТС-15м; 7 – стеклянный термостат; 8 – кран для регулирования скорости вытекания воды  
 Величина поверхностного натяжения определялась по формуле

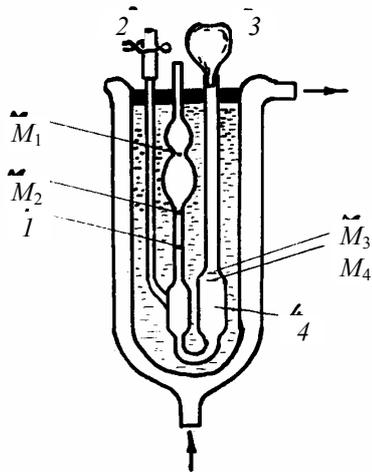
$$\sigma = k\Delta h,$$

где  $k$  – постоянная установки,  $\text{дин}/\text{см}^2$ ;  $\Delta h$  – разность уровней жидкости в манометре, см. Постоянная  $k$  определялась как  $k = \frac{\sigma_0}{\Delta h_0}$ , где

$\sigma_0$  – поверхностное натяжение воды при температуре опыта;  $\Delta h_0$  – показания манометра.

Измерения поверхностного натяжения исследуемых растворов проводились в следующем порядке.

1. Пробирку и капилляр промывали исследуемым раствором и наполняли определенным его количеством (~ 3,5 мл) с тем, чтобы капилляр был погружен на одинаковую глубину для всех растворов.
2. Пробирку с раствором выдерживали в течение 5 ... 10 мин в термостате для выравнивания температуры раствора до заданной.
3. При помощи респиратора создавали разрежение в полости пробирки, контролируемое манометром.
4. Снимали 10 показаний манометра и по их среднему значению вычисляли поверхностное натяжение.



**Рис. 2.3. Прибор для определения вязкости анализируемого раствора:**

1 – калиброванный капилляр; 2 – зажимной кран; 3 – груша; 4 – резервуар;  $M_1 - M_2$  – измерительный резервуар

Коэффициент вязкости анализируемых растворов определялся при помощи вискозиметра типа ВПЖ-1 так же на термостатированной установке, рис. 2.3. Исследуемый раствор заливался в чистый вискозиметр так, чтобы его уровень устанавливался между метками  $M_3$  и  $M_4$ . При температуре опыта прибор выдерживался в течение 10 ... 15 мин. При закрытой трубке 2 с помощью груши 3 с отверстием в дне, которое можно закрывать пальцем, поднимали жидкость в резервуаре выше метки  $M_1$ . Открывали трубку 2, измеряли время снижения уровня раствора от метки  $M_1$  до метки  $M_2$ . При этом следили, чтобы в капилляре 1 не было воздуха.

Вязкость определялась по формуле, приведенной в выпускном аттестате прибора, как среднее из пяти измерений. Для контроля опытов определялась вязкость воды или использовалась жидкость с известной вязкостью при данной температуре.

Плотность растворов определялась с помощью ареометров высокого класса.

Определение расхода растворов проводили непосредственно на пламенном спектрофотометре. Для этого отводные трубки камеры распылителя и корпуса горелки соединялись Y-образным тройником с

гидрозатвором. Гидрозатвор имел форму сливного стакана. При заданном давлении воздуха определенное количество раствора распылилось в камерах 4 и 5. Крупные фракции аэрозоля осаждались на стенках камеры распылителя и горелки и стекали в гидрозатвор 6 (рис. 2.4). Зная количество распыляемого раствора и время распыления можно определить расход раствора, а определив разницу между первоначальным объемом и отведенным в гидрозатвор, можно определить поступление раствора в пламя и, следовательно, удельную концентрацию элемента в нем. Расход раствора определялся по формуле

$$Q = \frac{V}{t}, \text{ мл/мин,}$$

а ошибка измерения расхода по формуле

$$\frac{\Delta Q}{Q} = \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta t}{t},$$

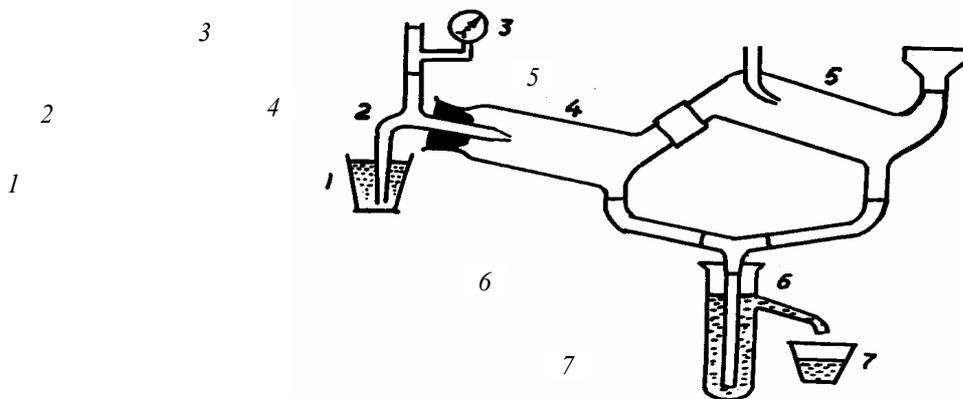
где  $V$  – объем раствора, измеренный с точностью до 0,1 мл;  $t$  – время, измеренное секундомером.

Относительная ошибка определения расхода раствора не превышала 2 %.

Давление воздуха в распылителе влияет на его подъемную силу, определяемую гидростатическим давлением – падением статического давления жидкости на длине капилляра, обусловленного разрежением воздуха в капилляре. Гидростатическое давление  $\Delta P$  определялось с помощью прибора, схематически представленного на рис. 2.5.

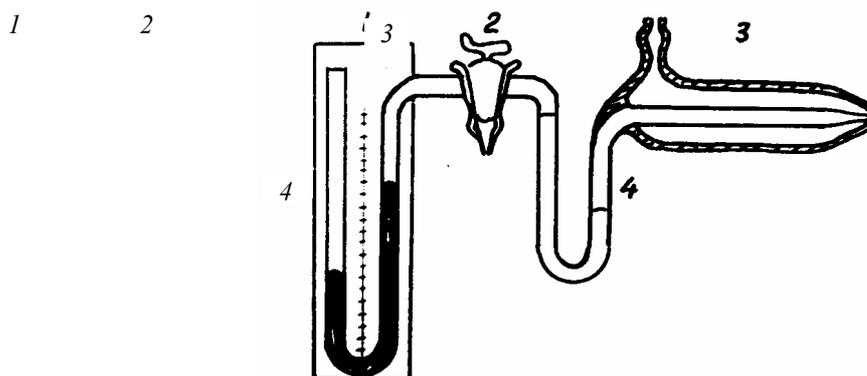
Измерение подъемной силы проводили следующим образом:

1. Трехходовым краном 2 соединяли капилляр 4 с атмосферой.
2. Устанавливали необходимое давление воздуха в распылителе.
3. Краном 2 устанавливали ртуть в обоих коленах манометра на одинаковом уровне.
4. Соединяли манометр с распылителем и замеряли разность уровней ртути –  $\Delta P$ . Из пяти измерений находилось среднее значение.



**Рис. 2.4. Схема установки для определения расхода растворов:**

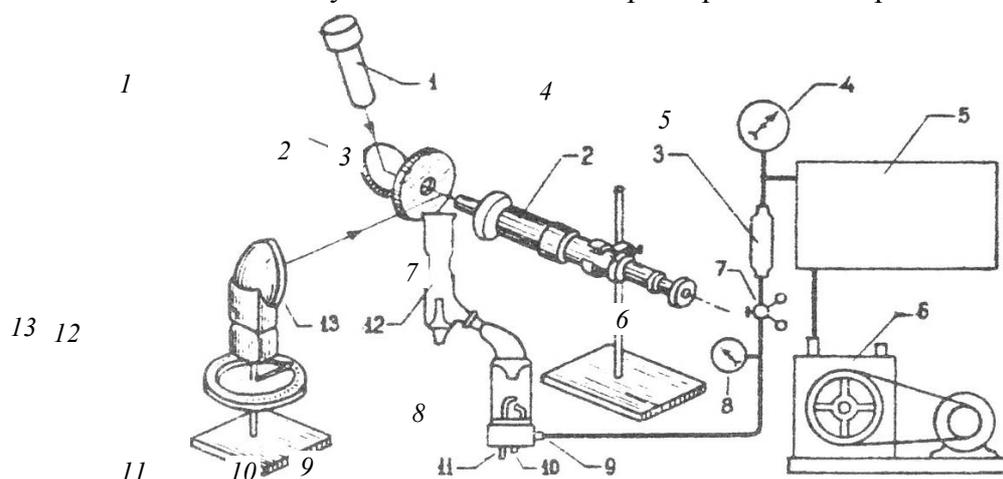
1 – анализируемый раствор; 2 – распылитель; 3 – манометр; 4 – камера распылителя; 5 – камера смесителя; 6 – сливной стакан (гидрозатвор); 7 – сток избыточного раствора



**Рис. 2.5. Схема прибора для определения подъемной силы распылителя:**

1 – ртутный манометр; 2 – трехходовой кран; 3 – распылитель;  
4 – капилляр распылителя

Изучение распределения частиц аэрозоля исследуемых растворов по размерам проводилось с помощью восьмиступенчатого импактора или путем непосредственного фотографирования частиц с помощью установки схема которой приведена на рис. 2.6.



**Рис. 2.6. Схема установки для фотографирования частиц аэрозоля:**

1 – осветитель; 2 – микроскоп; 3 – фильтр; 4, 8 – манометры; 5 – ресивер;  
6 – компрессор; 7 – редуктор; 9 – подача воздуха; 10 – сток;  
11 – подача раствора; 12 – горелка; 13 – фотовспышка

Анализируемый раствор распылялся с помощью уголкового распылителя 9, 11 в корпуса смесителя и горелки 12. Крупные капли распыляемого раствора, ударяясь в их стенки, стекали и выводились наружу по стоку 10.

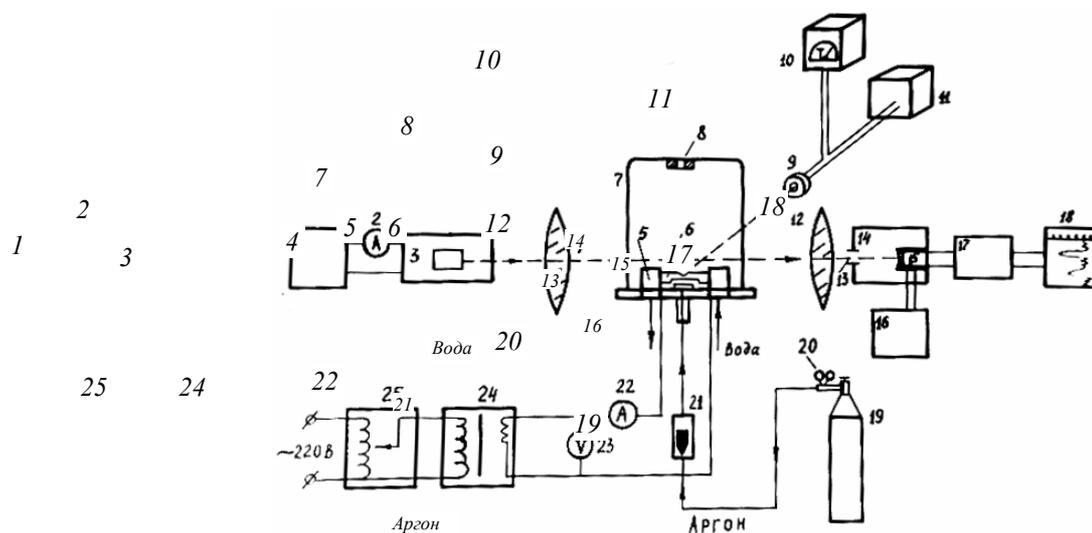
Воздух к распылителю подавался от компрессора 6. Манометр 4 регистрировал величину давления воздуха в ресивере 5, а манометр 8 – рабочее давление, которое устанавливалось и регулировалось в пределах от нуля до  $1,6 \text{ кг/см}^2$  при помощи редуктора 7.

Горелка 12 устанавливалась в фокальной плоскости микроскопа 2 типа МБР-1, снабженного микрофотонасадкой МФН-2, коэффициент увеличения которой равен 134,4. При боковом освещении частиц аэрозоля применяли фотовспышку мощностью 100 Вт. Размер частиц аэрозоля определялся с помощью микроскопа МИР-12. Для каждого рабочего давления делалось три снимка, на которых измеря-

лось не менее  
50 частиц.

### **3. ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРА С ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ ПРОБЫ**

Широкое распространение в аналитической практике получили спектрофотометры с электротермическими атомизаторами (ЭТА), в которых рабочим элементом (РЭА) для получения атомного пара служат различные устройства, нагреваемые током: графитовые стержни,



**Рис. 3.1. Принципиальная схема спектрофотометра с ЭТА**

графитовые трубки (печи), металлические спирали и т.п. На рис. 3.1, в качестве примера, приведена схема спектрофотометра для проведения атомно-абсорбционного анализа с ЭТА, рабочим элементом которого является графитовый стержень специальной конструкции. Свет от лампы с полым катодом 3, питаемой от стабилизированного источника 1, фокусируется линзой 4 над атомизатором 6. Линза 12 фокусирует излучение полого катода на щель 13 монохроматора 14, с выхода которого свет попадает на ФЭУ 15, где световой сигнал преобразуется в электрический и подается на электронный усилитель 17 и, затем, на регистрирующий прибор 18. Источником питания ФЭУ служит высокостабилизированный блок 16.

Атомизатором является угольный стержень диаметром 6 мм с углублением для пробы, в средней его части имеется вырез, уменьшающий сечение, что позволяет локализовать температуру и достичь 2000 ... 2500 °С без дополнительного увеличения подводимой мощности. Напряжение на стержне порядка 3 ... 8 В, ток – 80 ... 150 А. Стержень крепится в двух полых электродах 5, охлаждаемых проточной водой, и помещается в камере 7 с кварцевыми окнами, которая продувается аргоном 19 для создания инертной среды. Расход аргона регулируется ротаметром 21. Температура стержня измеряется с помощью фотосопротивления 9 и милливольтметра 10, проградуированного в градусах Цельсия, которые питаются от выпрямителя 11. Для изменения тока, проходящего через стержень, применяются ЛАТР 25 и трансформатор тока 24. Мощность, подводимая к стержню, контролируется вольтметром 23 и амперметром 22.

#### **4. ТОЧНОСТЬ И ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ МЕТОДОВ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА**

##### **4.1. Точность анализа**

При проведении количественного спектрального анализа содержание элемента в пробе определяется с некоторой погрешностью. Основными понятиями, характеризующими погрешность анализа, являются правильность и точность.

Под *правильностью анализа* обычно понимают отклонение среднего результата определения от действительного содержания элемента в пробе. Величина такого отклонения зависит в основном от *систематических* ошибок, например, возникающих от несоответствия состава пробы и эталонов.

Систематические ошибки определяются постоянными факторами, действующими длительное время в одну сторону. Их можно устранить проверкой результатов, полученных другими методами, а также использованием метода добавок.

Под *точностью результатов* понимают рассеяние (повторяемость) результатов относительно их среднего значения при многократном анализе одного и того же образца. В этом случае действуют *случайные* ошибки: нестабильность условий возбуждения спектра и регистрации интенсивности спектральных линий, погрешности построения градуировочного графика и т.п. Такие ошибки нельзя устранить, но их влияние можно учесть, используя метод теории ошибок.

Третий вид ошибок – *промахи*. Эти ошибки обусловлены резкими нарушениями условий анализа при отдельных измерениях. Они резко отличаются по величине от прочих ошибок. Устранить можно восстановлением условий проведения анализа или повтором измерений с большим вниманием.

При спектральном анализе разброс определений подчиняется закону Гаусса и может быть охарактеризован, в частности, среднеквадратичным отклонением. Средняя квадратичная, или стандартная, ошибка вычисляется по формуле

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\Delta x_i)^2}{(n-1)}}, \quad (4.1)$$

где  $\Delta x_i$  – отклонение каждого из результатов  $x_i$  от среднего значения  $\bar{x}$ ;  $n$  – число определений.

Достаточно часто для оценки погрешности пользуются коэффициентом вариации  $W$ , определяемым как

$$W = \frac{\sigma}{\bar{x}} 100 \%. \quad (4.2)$$

Однако, в связи с рекомендациями [59] при обработке результата анализа состоящего из ряда вариантов (параллельных измерений) рассчитываются:

среднее 
$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_1^n x_i; \quad (4.3)$$

отклонение 
$$d_i = |x_i - \bar{x}|; \quad (4.4)$$

стандартное отклонение 
$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}}; \quad (4.5)$$

дисперсия 
$$V = S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}; \quad (4.6)$$

относительное стандартное отклонение 
$$S_r = \frac{S}{\bar{x}}. \quad (4.7)$$

## 4.2. Чувствительность определения элементов

Другой важный критерий, характеризующий спектральный метод определения элементов – чувствительность.

Существуют два понятия: абсолютная и относительная чувствительность.

Под абсолютной чувствительностью понимают наименьшее количество вещества, которое необходимо ввести, например, в пламя, чтобы можно было надежно зарегистрировать излучение или поглощение атомами этого вещества. Ее предельное значение обычно устанавливают для чистого элемента, в отсутствие примесей, она выражается в микрограммах (мкг) и определяется скоростью подачи анализируемого раствора в пламя (мл/мин), а также наименьшими значениями времени измерения сигнала и концентрации атомов определяемого элемента в анализируемом растворе (мкг/мл). Наименьшее время измерения сигнала зависит от скорости установления равновесного значения концентрации атомов элемента в пламени и от разрешающей способности регистрирующей системы.

Под относительной чувствительностью понимают наименьшую концентрацию вещества в распыляемом растворе, при которой надежно обеспечивается наименьший регистрируемый аналитический сигнал. Относительную чувствительность принято выражать в весовых процентах, в частях на миллион (*ppm*) или в мкг/мл.

Предельная чувствительность метода определяется чувствительностью регистрирующей системы, а также погрешностями измерений.

При оценке относительной чувствительности в качестве наименьшего аналитического сигнала можно считать сигнал, величина которого в два раза превышает стандартное отклонение (среднюю квадратичную ошибку измерений)

$$I_{\min} = 2\sigma = 2S . \quad (4.8)$$

При абсорбционных измерениях величину изменения аналитического сигнала выражают в единицах оптической плотности и в качестве предельного сигнала принимают величину оптической плотности  $D_{\min}$ , равную удвоенной ошибке измерения предельно малых оптических плотностей

$$D_{\min} = 2\Delta D = 1,74 \frac{\Delta I_0}{I_0} . \quad (4.9)$$

Наименьшая ошибка получается при измерении

$$D = \frac{1}{\lg_e 10} = 0,4343 . \quad (4.10)$$

Но обычно применяют предельную величину  $D_{\min} = 0,0043$ , что соответствует поглощению 1 % сигнала, а средняя квадратичная ошибка (стандартное отклонение) этого сигнала равна 0,25 %.

Расчеты показывают, что минимальная флуктуация сигнала получается при измерении концентраций растворов, соответствующих абсорбции в пределах оптических плотностей  $D$  от 0,4 до 0,8, что соответствует относительному стандартному отклонению  $\sim 0,02$ . При увеличении, а также при уменьшении, указанного интервала оптических плотностей ошибки определений возрастают.

Величина  $D_{\min}$  зависит от особенностей конструкции применяемого спектрофотометра, флуктуации пламени и колеблется в интервале 0,002 – 0,020. Наименьшую концентрацию атомов вещества в растворе (мкг/мл) рассчитывают по формуле

$$C_{\min} = 1,44 \cdot 10^{-18} \frac{D_{\min} \Delta \nu_D A u T \eta}{f \omega \alpha k l} , \quad (4.11)$$

где  $D_{\min}$  – наименьшее значение оптической плотности;  $\Delta \nu_D$  – доплеровская полуширина линии,  $\text{см}^{-1}$ ;  $A$  – атомный вес;  $u$  – скорость прохождения парогазового потока через горелку,  $\text{см}^3/\text{мин}$ ;  $T$  – абсолютная температура пламени,  $^{\circ}\text{K}$ ;  $\eta$  – коэффициент изменения числа молей газа при горении: для воздушных пламен составляет  $\sim 1,0$ ; для ацетиленово-кислородных пламен, окислительных  $\sim 1,2$ , восстановительных  $\sim 1,9$ ;  $f = \frac{3mc^3 A_{ki}}{8\pi^2 e^2 \nu_{ki}}$  – сила осциллятора – среднее число электронов на один атом, способный воз-

буждаться квантом света ( $m$  и  $e$  – масса и заряд электрона;  $c$  – скорость света;  $A_{ki}$  – вероятность  $k-i$  перехода атома;  $\nu_{ki}$  – частота поглощаемого излучения;  $\omega$  – расход распыляемого раствора,  $\text{мл}/\text{мин}$ ;  $\alpha$  – степень диссоциации соединений в пламени;  $k$  – коэффициент, характеризующий эффективное использование раствора;  $l$  – длина слоя пламени,  $\text{см}$ .

Вопросам, связанным с оценкой результатов измерений и чувствительности спектрального анализа, посвящено достаточно много работ. Это определено высокими требованиями, предъявляемыми к чистоте материалов, используемых в современных технологиях, а также существующим разрывом между теоретически рассчитанной границей чувствительности, равной  $10^{-9} \dots 10^{-10} \%$ , и практически достигнутым пределом определения большинства элементов, равным  $10^{-3} \dots 10^{-5} \%$ .

## 5. ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Анализ литературных данных приводит к выводу, что основными способами повышения чувствительности спектрального анализа могут быть следующие.

1. Применение химико-спектрального анализа.

2. Применение физических методов обогащения, например, метод испарения.
3. Применение более совершенных источников света.
4. Применение приборов с высокой разрешающей способностью.
5. Применение методов математической статистики для обработки результатов анализа.
6. Использование приемов, повышающих эффективность испарения пробы и процессов возбуждения спектров.
7. Усовершенствование систем регистрации спектров – систем регистрации аналитического сигнала.

Последним двум способам и будут посвящены последующие разделы настоящей работы.

## 6. ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПЛАМЕННОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

### 6.1. Выбор оптимальных условий работы используемого фотометра

Исследования проводили на пламенном фотометре, собранном на основе двойного кварцевого монохроматора ДМР-4 (рис. 2.1). Атомизатором и источником излучения служило пламя пропана-бутана воздушной смеси. Применялась плоская горелка с конденсационными камерами распылителя и смесителя. Камеры распылителя и смесителя имеют нагревательные обмотки из нихрома, покрытые сверху шамотной глиной и асбестом. Обмотки питаются током от ЛАТРов, что позволяет изменять температуру внутри камер до 200 °С. Контроль температуры осуществлялся с помощью термопары и трехточечного самописца еКВТ-3. Установка температуры производилась по амперметру, проградуированному по шкале температур.

В работе использовался распылитель концентрического типа с площадью поперечного сечения капилляра для подачи растворов, равной 0,07 мм<sup>2</sup> и площадью поперечного сечения зазора для подачи воздуха равной 0,65 мм<sup>2</sup>. Скорость подачи анализируемого раствора, мало отличающегося по физическим свойствам от бидистиллированной воды, для рабочих давлений воздуха, равных 0,48, 0,80 и 1,13 кг/см<sup>2</sup>, соответственно, составляла 1,25, 2,15 и 2,70 мл/мин.

Давление распыляющего воздуха регистрировалось манометром типа МО-1,6 с точностью до 4 · 10<sup>3</sup> кг/см<sup>2</sup>. Горючий газ поступал в камеру смесителя из баллона через редуктор и расходомер типа РС-13. Давление газа регистрировалось манометром, а изменялось вентилем тонкой регулировки.

Были проведены исследования оптимальных условий для эмиссии атомов: цезий, калий, натрий, рубидий, стронций и атомной абсорбции серебро, кадмий, медь, цинк.

В качестве источника монохроматического излучения при атомно-абсорбционных исследованиях служила лампа с полым катодом типа ЛСП-1. Аналитическими линиями были избраны линии с длиной волны: натрия-дублет 589,0 ... 589,6 нм; калия – 766,5; лития – 670,8, рубидия – 780,0; цезия – 852,1; стронция – 460,7; меди – 324,8; серебра – 328,1; цинка – 213,9 и кадмия – 228,8 нм. Предел обнаружения и относительная ошибка определения элементов рассчитывались по формулам:

$$[C]_I = \frac{2s_I C}{I} \text{ и } \varepsilon_I = \frac{t_{\alpha_n} s_I}{I} 100 \% ; \quad (6.1)$$

при определении атомов по их излучению в пламени и

$$[C]_D = \frac{2s_D C}{D} \text{ и } \varepsilon_D = \frac{t_{\alpha_n} s_D}{D} 100 \% ; \quad (6.2)$$

при определении атомов по их поглощению в пламени, где

$$S_I = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{I} - I_i)^2}{n(n-1)}} \text{ и } S_D = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{D} - D_i)^2}{n(n-1)}} , \quad (6.3)$$

$\bar{I}$  и  $\bar{D}$  – среднее значение интенсивности и оптической плотности соответственно,  $I_i$  и  $D_i$  – их  $i$ -е значение соответственно,  $t_{\alpha_n}$  – коэффициент Стьюдента для числа измерений  $n$ , в нашем случае равном восьми.

На рис. 6.1 в качестве примера приведены результаты исследования влияния соотношения объемов горючего газа и окислителя, а также азотной кислоты на определение натрия по его эмиссии и атомной абсорбции в пламени воздух – пропан-бутан. Полученные зависимости имеют максимум, при котором наблюдается наибольшая чувствительность определения как по спектрам излучения, так и поглощения. Максимум не меняет своего положения при изменении содержания элемента и кислоты в анализируемом растворе и смещается в сторону больших давлений распыляющего воздуха. При этом максимуму соответствуют наилучшие восстановительные свойства пламени, на что указывает постоянство отношения объемов воздуха и горючего газа при различных давлениях воздуха в распылителе.

Так, для спектров излучения оно составляет при давлении:

- 0,48 кг/см<sup>2</sup> 182,3 л/ч : 38 л/ч = 4,8;
- 0,80 кг/см<sup>2</sup> 275,6 л/ч : 53 л/ч = 5,2;
- 1,13 кг/см<sup>2</sup> 329,6 л/ч : 61 л/ч = 5,4,

а при определении натрия по его атомным спектрам поглощения:

- 261 л/ч : 53,25 л/ч = 4,9 ( $p = 0,48$  кг/см<sup>2</sup>);
- 308 л/ч : 59,25 л/ч = 5,2 ( $p = 0,80$  кг/см<sup>2</sup>).

С учетом расхода воздуха из окружающей горелку среды эти соотношения будут пропорциональны молекулярным отношениям кислород : горючий газ следующих реакций горения [12]:

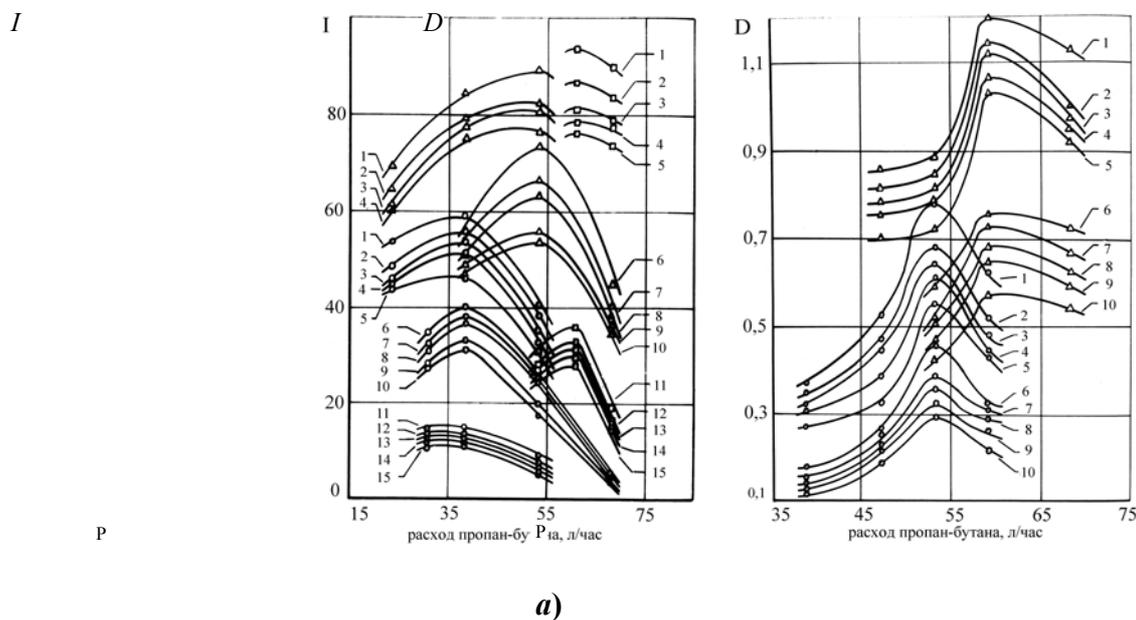
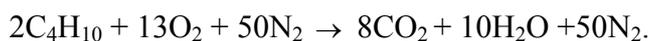
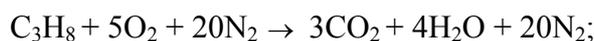


Рис. 6.1. Влияние состава горючей смеси и азотной кислоты на результаты пламенно-фотометрических определений натрия:

***a*** – излучение атомов натрия в пламени; ***б*** – поглощение атомов натрия

**в пламени; -o-o-o – рабочее давление воздуха в распылителе 0,48 кг/см<sup>2</sup>;  $\Delta$ - $\Delta$ - $\Delta$  – 0,80 кг/см<sup>2</sup>; -□-**

**□-□- – 1,13 кг/см<sup>2</sup>; 1 – 5 – содержание натрия**

**в растворе 0,100 мг/мл; 6 – 10 – 0,050 мг/мл; 11 – 15 – 0,025 мг/мл; 1, 6, 11 –**

**раствор натрия, не содержащий кислоты; 2, 7, 12 – содержащий 0,285 н**

**азотной кислоты; 3, 8, 13 – 0,570 н; 4, 9, 14 – 1,137 н; 5, 10, 15 – 2,270 н**

Чрезмерное обогащение пламени горючим газом приводит к избытку в нем твердого углерода вследствие того, что кислорода воздуха не хватает для его окисления. Это ведет к уменьшению температуры

пламени и снижению его атомизирующих свойств. Такое объяснение согласуется с выводами работы [15] для ацетилено-воздушного пламени. Повышение рабочего давления воздуха в распылителе приводит к увеличению поступления анализируемого раствора и кислорода в пламя. При этом изменение расхода газа в  $\pm 2$  л/ч и воздуха  $\pm 4$  л/ч практически не повлияет на результаты определений.

**В процессе исследований экспериментальные данные обрабатывались статистическими методами [45, 56] и применялось математическое планирование эксперимента [2]. В качестве последнего был избран метод «крутого восхождения» [46, 13]. Изучалось влияние пяти факторов: расход горючего газа пропан-бутана, давление воздуха в распылителе, ширина входной, средней и выходной щелей монохроматора (при атомно-абсорбционных исследованиях добавлялся шестой параметр – ток через лампу с полым катодом).**

Для планирования эксперимента была выбрана четверть-реплика типа  $2^{5-1}$  с определяющим контрастом  $I = x_1x_2x_5 = x_3x_4x_5 = x_1x_2x_3x_4$ , что позволило найти оценки:

$$b_1 \rightarrow \beta_1, b_2 \rightarrow \beta_2, \dots, b_5 \rightarrow \beta_5, b_{13} \rightarrow \beta_{13} + \beta_{24}, b_{14} \rightarrow \beta_{14} + \beta_{23},$$

где  $b_1, b_2, \dots, b_5, b_{13}, b_{14}$  и  $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_5, \beta_{13} + \beta_{24}, \beta_{14} + \beta_{23}$  – экспериментальные и истинные коэффициенты регрессии соответственно. Опыты рандомизированы по времени.

Далее приведены результаты применения указанного метода планирования эксперимента к изучению излучения атомов цезия в пламени. Результаты измерений представлены в табл. 6.1. Проверка однородности дисперсий параметра оптимизации по критерию Кохрана

$$G_{1-p} = \frac{S_{\max}^2}{\sum_{i=1}^n S_i^2}, \quad \text{где } S_i^2 = \frac{[C]_i - [\bar{C}]}{n-1},$$

$p = 0,05$  – уровень значимости;  $S_{\max}^2$  – максимальная дисперсия параметра оптимизации показала, что в случае выбора в качестве параметра оптимизации предела обнаружения  $G_{0,95}^{\text{эксп}} = 0,6440 > G_{0,95}^{\text{табл}} = 0,3185$  дисперсии неоднородны; в случае выбора в качестве параметра оптимизации относительной ошибки  $G_{0,95}^{\text{эксп}} = 0,3025 < G_{0,95}^{\text{табл}} = 0,3185$  дисперсии однородны. Второй параметр поэтому был выбран в качестве функции оптимизации. В этом случае дисперсия воспроизводимости будет равна

$$S_y = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n S_i^2} = 3,09.$$

Ошибка в определении коэффициентов регрессии равна

$$S_{b_i} = \sqrt{\frac{1}{n} S_i^2} = 1,095.$$

### 6.1. Матрица планирования эксперимента при выборе в качестве функции оптимизации предела обнаружения и относительной ошибки регистрации излучения атомов цезия в пламени

	Давление воздуха, л/ч	Расход пропан- бутана, л/ч	Ширина щели, мм			Нулевой коэффициент	Матрица планирования	Предел обнаружения, мкг/мл	...
			Входная	Средняя	Выходная				

Основной уровень	1,0 4	53, 0	1,5 0	0,5 0	1,5 0					
Шаги варьирования	0,0 8	3,0 0	0,2 5	0,2 5	0,2 5					
Верхний уровень	1,1 2	56, 0	1,7 5	0,7 5	1,7 5					
Нижний уровень	0,9 5	50, 0	1,2 5	0,2 5	1,2 5					
Кодовое обозначение										
№ п.п	Порядок проведения	а	б	в	г	д				
1	6	–	–	–	–	–	+	(1)	1,89	3,1
2	2	+	+	–	–	–	+	аб	2,61	2,4
3	1	–	–	+	+	–	+	вг	3,25	3,2
4	5	+	–	+	–	+	+	ав	1,41	3,8
5	3	–	+	+	–	+	+	д	1,13	2,5
6	8	+	–	–	+	+	+	бв	0,99	2,2
7	4	–	+	–	+	+	+	д	0,99	2,1
8	7	+	+	+	+	–	+	аг	1,94	8,3
								д		
								бг		
								д		
								аб		
								вг		
Коэффициент регрессии уравнения поверхности отклика для параметра оптимизации – относительная ошибка		0,7 3	0,3 8	1,0 0	0,5 0	– 0,8	3,4 5			

Проверка гипотезы об адекватности линейного приближения по критерию Фишера

$$F_{0,95}^{\text{экс}} = \frac{s_{\text{ад}}^2}{s_y^2},$$

где  $s_{\text{ад}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n \varepsilon_i^2 - n \sum_{i=1}^k b_i^2}{n - k - 1}$  с числом независимых переменных  $k$ , показала, что  $F_{0,95}^{\text{экс}} = 1,42 < F_{0,95}^{\text{табл}} (f_2 = 8, f_1 = 2) = 4,5$ , т.е. аппроксимирующая функция линейна. Значимость коэффициентов регрессии определяется доверительным интервалом  $\Delta b_i = \pm t s_{b_i} = \pm 2,19$  при округленном коэффициенте Стьюдента  $t = 2$ . Поскольку все коэффициенты регрессии меньше значения  $\Delta b_i = 2,19$ , то они статически незначимы.

Таким образом, выбранная для исследования часть поверхности отклика оказалась принадлежащей к области оптимальных условий регистрации излучения атомов цезия в пламени. Минимальная относи-

тельная ошибка равна 2,1 %. Она получена в седьмом опыте при расходе пропан-бутана 56 л/ч, рабочем давлении воздуха в распылителе 0,95 кГ/см<sup>2</sup>, ширине входной, средней и выходной щелей монохроматора 1,25, 0,75, 1,75 мм, соответственно. В данном случае поиск оптимальных условий ограничился одним приближением. При отыскании оптимальных условий регистрации других исследуемых элементов одного приближения оказалось недостаточно. Так, например, для лития потребовалось сделать три приближения, натрия – четыре, рубидия – пять, калия – три и т.д.

## 6.2. Исследование распределения атомов некоторых элементов по объему пламени пропан-бутан-воздушной смеси

Величина аналитического сигнала, а также помехи, вносимые самим пламенем, в большой степени могут зависеть от конкретного участка пламени [36]. Поэтому, изучению данного вопроса было посвящено специальное исследование.

Блок атомизатора имел специальную систему перемещения его в двух взаимно перпендикулярных плоскостях относительно оптической оси с погрешностью не хуже  $\pm 0,5$  мм. Величина атомного поглощения от различных зон пламени измерялась через каждые 5 мм, начиная от устья горелки. При этом свет от лампы с полым катодом, для каждого из анализируемых элементов, проходил через ирисовую диафрагму и фокусировался линзой на середину горелки. Диаметр проектируемого пятна света от полового катода не превышал 2,5 ... 3 мм.

Горелка располагалась строго на оптической оси и положение ее контролировалось после каждого перемещения.

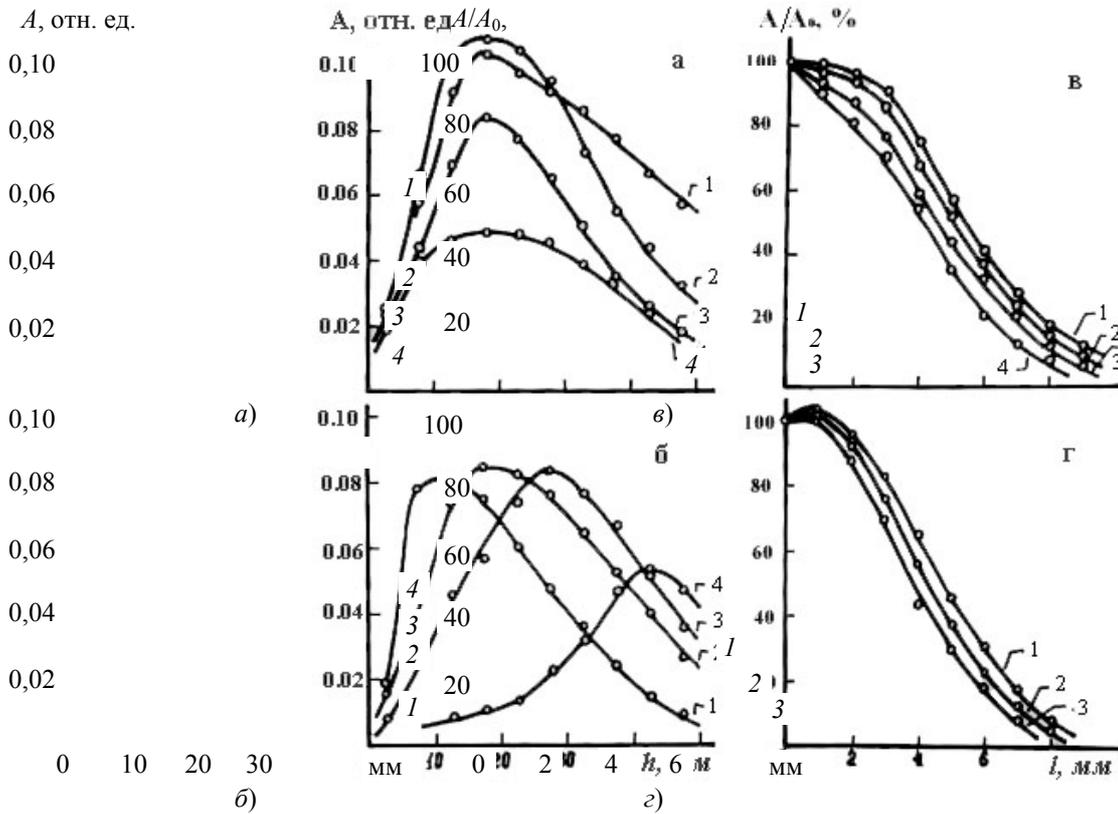
Изучалась атомная абсорбция железа, марганца, никеля, кобальта и магния, взятых в виде азотно-кислых солей, с концентрациями 50, 10, 20, 10 и 3,5 мкг/мл, соответственно, в расчете на металл.

Использовались аналитические линии: для железа – 248,3 нм; марганца – 279,5 нм; никеля – 232,0 нм; кобальта – 240,7 нм и магния – 285,2 нм. Исследуемые растворы вводились в пламя при помощи концентрического распылителя. Изучалось распределение аналитического сигнала по объему пламени в интервале высот 3 ... 47 мм над уровнем горелки.

Исследования показали, что максимальная величина аналитического сигнала для всех изученных элементов достигается в одних и тех же просвечиваемых зонах для каждого из составов газовой смеси (рис. 6.2, а). Обогащение пламени горючим газом приводит к смещению максимума величины атомного поглощения в более высокие зоны пламени и тем большему, чем выше степень обогащения смеси горючими составляющими (рис. 6.2, б). При этом, начиная с некоторой степени обогащения, происходит снижение абсолютной величины аналитического сигнала.

Изучение аксиальных распределений величины атомного поглощения изученных элементов от состава газовой смеси для средних зон пламени показало, что обогащение пламени горючим газом приводит к изменению формы распределения атомного поглощения (рис. 6.2, в, г) и появлению зоны постоянных значений аналитического сигнала в центральной части пламени.

Сравнение величины удельного атомного поглощения ( $A/Q_p$ ) показало, что максимальная величина  $A/Q_p$  приходится на наиболее бедные горючим составы (табл. 6.2). При увеличении степени обогащения пламени топливом наблюдается сначала небольшой, а затем резкий спад величины удельного атомного поглощения. Наблюдаемое явление связано с уменьшением температуры в центральном сечении пропан-бутан-воздушном пламени. При проведении анализа особый интерес представляет снижение относительного стандартного отклонения аналитического сигнала, возникающего в результате случайных помех и собственного фона пламени. Соответствующие измерения показали, что изменение давления воздуха от 0,6 до 1,54 кГ/см<sup>2</sup> при расходе пропан-бутана равном 1,06 мл/мин увеличивает собственный фон пламени на 93 %. Исследования эмиссии атомов калия с концентрацией его в растворе, равной 10 мкг/мл показало, что изменение давления воздуха с 0,8 до 1,12 кГ/см<sup>2</sup> уменьшает относительное стандартное отклонение сигнала с 30 до 6% (табл. 6.2).



**Рис. 6.2. Атомное поглощение в отдельных участках пламени различного состава:**

*а* – распределение для никеля (1), марганца (2), железа (3), кобальта (4)

по высоте пламени при постоянном давлении воздуха 0,88 кг/см<sup>2</sup> и расходе пропан-бутана – 1,06 л/мин;

*б* – распределение для железа по высоте пламени от давления распыляющего воздуха при постоянном расходе пропан-бутана, равном 1,31 л/мин: 1 – давление воздуха 0,88 кг/см<sup>2</sup>; 2 – 1,04 кг/см<sup>2</sup>;

3 – 1,20 кг/см<sup>2</sup>; 4 – 0,64 кг/см<sup>2</sup>; *в* – распределение для марганца в аксиальном сечении от давления распыляющего воздуха при постоянном расходе

пропан-бутана, равном 1,31 л/мин: 1 – давление воздуха 0,88 кг/см<sup>2</sup>; 2 – 1,04 кг/см<sup>2</sup>;

3 – 1,20 кг/см<sup>2</sup>; 4 – 0,64 кг/см<sup>2</sup>; *г* – распределение для никеля (1), марганца (2), железа (3) в аксиальном сечении при постоянном давлении воздуха 0,88 кг/см<sup>2</sup> и расходе пропан-бутана – 1,06 л/мин

**6.2. Влияние давления воздуха на поступление пробы в пламя ( $Q_n$ ), удельное атомное поглощение ( $A/Q_n$ ), собственный фон пламени ( $\Phi$ ), относительное стандартное отклонение ( $S_x$ ) аналитического сигнала**

$P$ , кг/см <sup>2</sup>	0,64	0,80	1,04	1,12	1,28	1,54
$Q$ , мл/мин	0,121	0,157	0,126	0,124	0,082	0,076
$A/Q_n$ , %	100	115	140	190	233	236
$\Phi$ , %		100	155	170	177	183
$S_x$ , %		29	22	6	12	27

Наблюдаемое явление можно, по-видимому, объяснить следующим образом. Одинаковость положения максимумов атомного поглощения исследованных элементов указывает на то, что для элементов со сходными физико-химическими свойствами процессы испарения и атомизации пробы определяются одними и теми же факторами, не зависящими от индивидуальных особенностей элементов.

При обогащении пламени горючими составляющими происходит раскрытие внутреннего конуса пламени. В результате этого, несгоревшая холодная смесь поступает во внешний конус, нагреваясь затем за счет доокисления топлива в диффузионном режиме горения. Поэтому, зоны пламени, лежащие ближе к горелке, будут иметь более низкую температуру, а, следовательно, и величину атомного поглощения. Обогащение пламени пропан-бутаном приводит к увеличению участка одинаковых величин атомного поглощения в аксиальном сечении вследствие, по-видимому, выравнивания концентрации атомов пробы в центральной и близлежащих зонах пламени.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сказать, что максимальная величина аналитического сигнала достигается при использовании для атомизации близких к стехиометрическим или слегка обогащенных горючих смесей при высоте фотометрируемой зоны 20 ... 30 мм над уровнем горелки.

Поэтому, для проведения анализа лучше всего выбирать режим работы распылительной системы соответствующий максимальному поступлению пробы в пламя при составе горючей смеси, обеспечивающей наибольшую величину аналитического сигнала и минимальное стандартное отклонение. В нашем случае в качестве оптимальных были выбраны следующие значения: давление воздуха – 1,12 кг/см<sup>2</sup>, расход пропан-бутана – 1,20 л/мин, высота фотометрируемой зоны над уровнем горелки – 20 мм.

### **6.3. Изучение влияния высоты фотометрируемой зоны и состава газовой смеси на прямолинейность градуировочных графиков**

Было проведено исследование влияния положения фотометрируемой зоны над устьем горелки на прямолинейность градуировочных графиков при разработке методик по определению магния, марганца, кобальта (метод атомной абсорбции), кальция и калия (атомная эмиссия). Результаты эксперимента представлены на рис. 6.3 – 6.5.

Видно, что увеличение высоты фотометрируемой зоны над устьем горелки с 8 до 38 мм приводит к уменьшению кривизны градуировочных графиков для магния (рис. 6.3, *а*) и практически не сказывается на криволинейности графиков для кобальта (рис. 6.3, *б*). Увеличение высоты фотометрируемой зоны над устьем горелки до 30 мм не сказывается на кривизне градуировочных графиков для марганца (рис. 6.3, *в*), а при высотах более 30 мм происходит их резкое искривление (рис. 6.3, *г*).

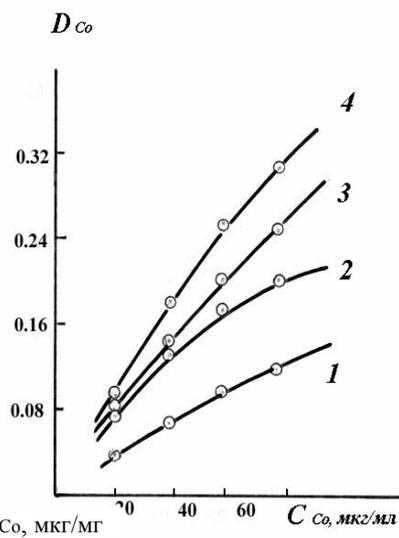
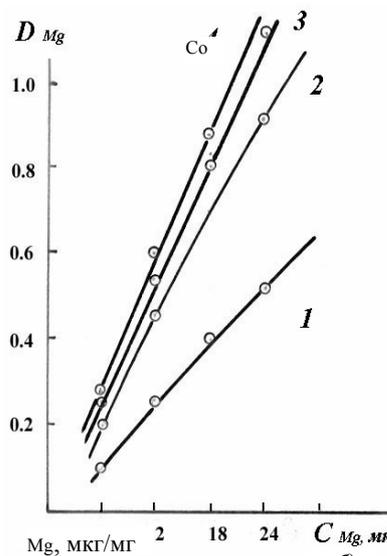
Увеличение доли окислителя в газах пламени практически не сказывается на прямолинейности графиков для магния (рис. 6.4, *а*) и марганца (рис. 6.4, *б*), искривляет градуировочные графики для кобальта (рис. 6.4, *в*) и способствует выпрямлению графика для кальция (рис. 6.4, *г*). Поскольку проведение анализа требует линейности градуировочных графиков, то выбор оптимального соотношения расхода воздуха/расхода газа (пропан-бутан), а также высоты фотометрируемой зоны, является одной из задач, требующей своего решения при разработке каждой конкретной методики. Влияние состава газов пламени и высоты фотометрируемой зоны специфично для каждого из рассматриваемых элементов и сделать какие-либо рекомендации общего порядка при рассмотрении приведенных и им подобных графиков затруднительно. Поэтому для каждого из рассматриваемых элементов был проведен выбор только оптимального состава газов пламени, поскольку высота фотометрируемой зоны для средней части пламени практически не влияет на кривизну градуировочных графиков.

Например, для водных растворов азотнокислого калия в диапазоне концентраций 1 ... 10 мкг/мл были построены градуировочные графики в координатах: величина эмиссионного сигнала – концентрация для двух расходов пропан-бутана и нескольких давлений воздуха. При выборе оптимального критерия были сделаны следующие рассуждения.

Так как величина интенсивности линии элемента в зависимости от его концентрации определяется законом Шайбе – Ломакина как  $I = aC^b$ , а в отсутствие явления реабсорбции его можно записать в виде  $I = kC$ , где  $k$  – концентрационная чувствительность, то изменение давления распыляющего воздуха при постоянном расходе газа будет "деформировать" уравнение вследствие изменения режима горения пламени.

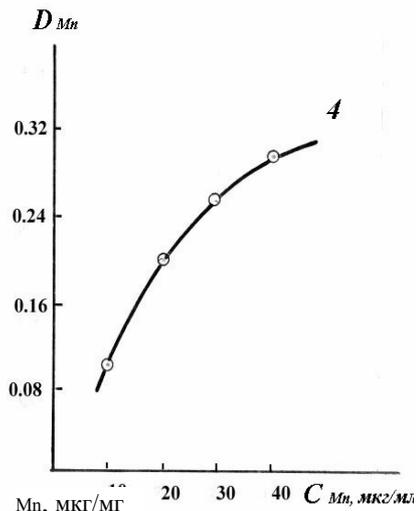
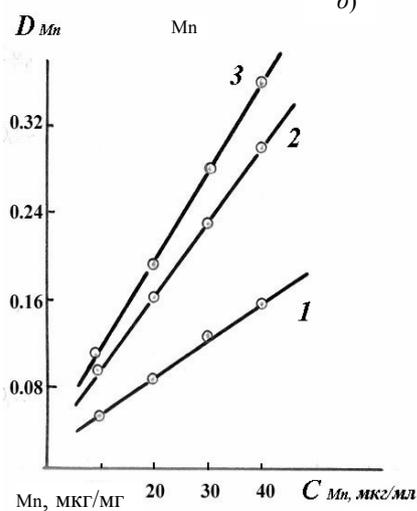
Поэтому связь между интенсивностью излучения и концентрацией атомов возможно оценить с помощью коэффициента корреляции

Mg



a)

Mn



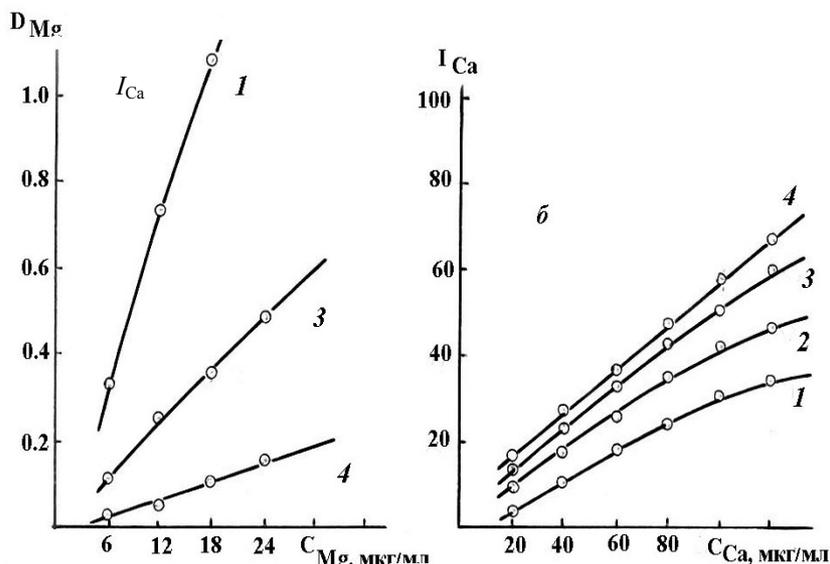
в)

**Рис. 6.3.** Влияние высоты измеримой зоны над устьем горелки на линейность градуировочных графиков при расходе пропан-бутана 1,31 л/мин и расходе воздуха 16,3 л/мин:

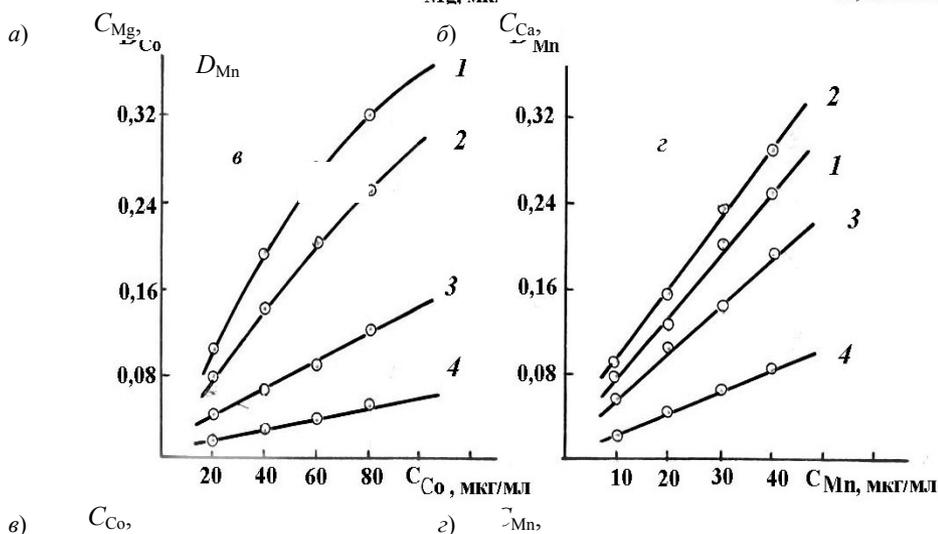
*a* – магний; *б* – кобальт; *в*, *г* – марганец; высота над горелкой:

*1* – 8 мм; *2* – 18 мм; *3* – 28 мм; *4* – 38 мм

$D_{Mg}$



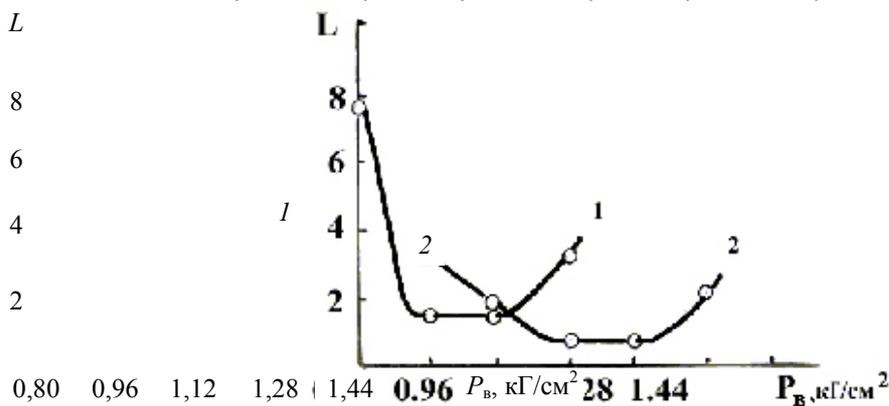
$D_{Co}$



**Рис. 6.4. Влияние расхода воздуха на линейность градуировочных графиков при расходе пропан-бутана 1,31 л/мин и высоте фотометрируемой зоны над устьем горелки 28 мм:**

*a* – магний; *б* – марганец; *в* – кобальт; *г* – кальций. Расход воздуха: 1 – 18,54 л/мин; 2 – 16,13 л/мин; 3 – 13,39 л/мин; 4 – 10,85 л/мин

$L$



**Рис. 6.5. Зависимость  $L$  – функции от давления распыляющего воздуха при эмиссии атомов калия:**  
расход пропан-бутана: 1 – 1,06 л/мин; 2 – 1,31 л/мин

$$r = \frac{n \sum_{i=1}^n C_i I_i - \sum_{i=1}^n C_i \sum_{i=1}^n I_i}{\sqrt{\left[ n \sum_{i=1}^n C_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n C_i \right)^2 \right] \left[ n \sum_{i=1}^n I_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n I_i \right)^2 \right]}} \quad (6.4)$$

где  $C_i$  – значение  $i$ -й концентрации;  $I_i$  – величина сигнала, соответствующая  $C_i$  концентрации;  $n$  – число точек, по которым строится зависимость.

Связь между интенсивностью линии и концентрацией элемента в пробе можно представить подбором подходящего интервала концентраций. В этом случае отклонение коэффициента корреляции от единицы будет свидетельствовать о "деформации" зависимости. Наилучшему режиму горения и минимальной "деформации" соответствует величина  $L = (I - r) 100$ . При этом давлению воздуха 0,95 ... 1,28 кГ/см<sup>2</sup> отвечают оптимальные условия горения пламени при расходе пропан-бутана 1,06 л/мин (рис. 6.5, кривая 1), а давлению воздуха 1,28 ... 1,44 кГ/см<sup>2</sup> – расход газа 1,31 л/мин (рис. 6.5, кривая 2). Наилучшим является отношение расхода воздуха к расходу пропан-бутан равное 14,7 по сравнению с 15,9, так как значение  $L$ -функции в первом случае в 6 – 7 раз меньше. Это связано, по видимому, с возрастанием скорости газо-воздушной смеси и стабилизацией фронта горения. Таким образом, предлагаемый способ построения  $L$ -функции позволяет подобрать оптимальное давление распыляющего воздуха при постоянном расходе газа. Причем наилучшим является то давление, при котором  $L$ -функция принимает минимальное значение. Указанный способ обладает преимуществом перед традиционным построением зависимости  $I = f(C)$  при различных давлениях распыляющего воздуха, так как обладает большей наглядностью и информативностью и учитывает условия стабилизации фронта горения пламени.

#### 6.4. Изучение характера изменения дисперсности аэрозоля

Величина аналитического сигнала при регистрации спектров излучения и поглощения атомов в газовой плазме зависит от общей поверхности частиц аэрозоля, поступающих в плазму [19, 44]. Поэтому, представлял интерес изучить работу используемой распылительной системы. Дисперсный состав аэрозоля, генерируемого распылителем, а также крупность частиц на выходе распылительной системы контролировался с помощью 8-ступенчатого каскадного импактора [42, 18], который дает ряд преимуществ по сравнению с другими методами изучения аэрозоля. Измерения проводились следующим образом.

Раствор стронция с концентрацией 20 г Ме/л распылялся концентрическим распылителем, а полученный аэрозоль прокачивался через импактор с расходом воздуха 7 л/мин, на различных ступенях которого оседало различное количество раствора. Фильтры ступеней промывались равным количеством бидистиллированной воды, а содержание стронция определялось пламенно-фотометрическим методом.

Масса вещества, оседающего на ступенях импактора

$$M = K_{\psi} m n_0 Q \tau, \quad (6.5)$$

где  $K_{\psi}$  – коэффициент оседания частиц в импакторе,  $K_{\psi} = f(Q)$ ;

$m$  – масса частицы аэрозоля;  $n_0$  – число частиц аэрозоля, вырабатываемых распылителем;  $\tau$  – время работы импактора совместно с системой распыления;  $Q$  – расход раствора. Масса одной сферической частицы

$$m = \frac{1}{6} \rho \pi D^3, \quad (6.6)$$

где  $\rho$  – плотность распыляемого раствора. Подставляя (6.6) в (6.5) получим

$$M = K_{\psi} \frac{1}{6} \rho \pi D^3 n_0 Q \tau,$$

а поделив обе части на объем  $V$  имеем

$$C = K_{\psi} \frac{1}{6} \rho \pi D^3 n_0 Q \tau V^{-1}. \quad (6.7)$$



					19,77 5	22,73 4	13,71 1
				51,05 0	0,252	0,200	0,383
1 а	100,0 0	43,80	71,90	0,367	1,960	5,194	6,688
б	– " –	– " –	– " –	4,158	0,104	0,441	0,128
2 а	43,30	22,70	33,25	0,313	2,075	4,423	4,376
б	– " –	– " –	– " –	1,501	0,104	0,200	0,293
3 а	22,70	15,40	19,05	0,223	5,550	10,39 3	5,017
б	– " –	– " –	– " –	2,751	3,221		2,041
4 а	15,40	8,42	11,91	3,886	12,15 5	1,562 14,96	11,37 0
б	– " –	– " –	– " –	8,440		3	
5 а	8,42	5,38	6,90	25,01 0	18,15 0	17,30 1	11,26 7
б	– " –	– " –	– " –	11,34 8	17,39 0		16,38 7
6 а	5,38	3,91	4,65		16,43 0	18,38 2	11,73 5
б	– " –	– " –	– " –	22,96 0			
7 а	3,91	1,74	2,83		26,14 5	20,01 6	23,74 5
б	– " –	– " –	– " –	16,03 8			
8 а	1,74	0,26	1,00	26,26 0	32,77 0	33,52 1	35,37 4
б	– " –	– " –	– " –	4,314	12,98 5	4,886	18,72 8
				21,00	28,88 9	28,39 5	38,77 6

**6.4. Влияние рабочего давления воздуха на среднемассовый диаметр частиц аэрозоля до и после распылительной системы**

	Средний диаметр частиц аэрозоля (мк) при рабочем давлении воздуха в распыли- теле, кг/см <sup>2</sup>			
	0,4	0,8	1,2	1,34
До распылителя	40,330	18,480	22,650	15,900
После распыли- тельной системы	4,598	3,810	3,758	3,358

**6.5. Влияние рабочего давления воздуха в распылителе на поступление раствора в пламя и КПД распылительной системы**

Давление воздуха в распылителе, кГ/см <sup>2</sup>	Расход раствора, мл/мин		КПД распылительной системы пламенного спектрофотометра, %
	на входе в камеру распыления	на выходе из камеры распыления	
0,64	7,94	0,121	1,21
0,80	8,70	0,156	1,56
0,96	8,90	0,130	1,30
1,12	8,69	0,124	1,24
1,28	7,21	0,082	0,82
1,44	7,15	0,079	0,79

$$Q = \frac{V}{\tau} 60, \text{ мл/мин}; \quad Q_n = \frac{\Delta m}{\tau \rho} 60, \text{ мл/мин},$$

где  $V = 10$  мл, объем раствора, подаваемого в распылительную систему;  $\tau$  – время распыления 10 мл раствора, с;  $\Delta m$  – масса раствора, осевшего в поглотителе, г;  $\rho$  – плотность раствора, г/см<sup>3</sup>.

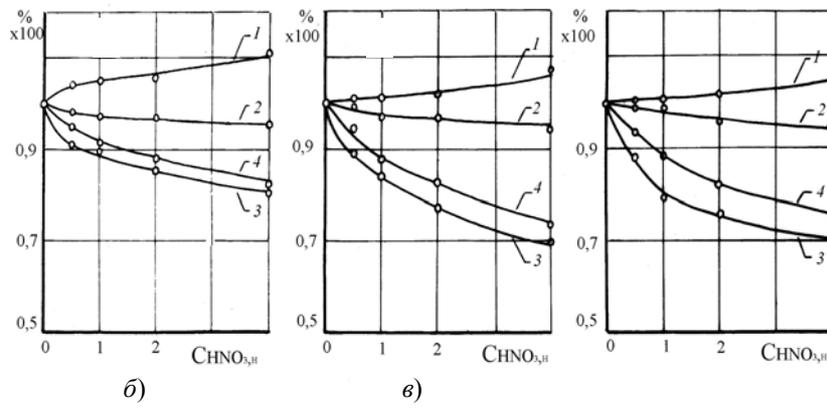
### 6.5 Влияние физико-химических свойств кислотосодержащих растворов на результаты пламенно-фотометрических определений элементов

Применение методов пламенной фотометрии требует перевода анализируемой пробы в раствор. Для этой цели часто применяют неорганические кислоты, причем достаточно высокой концентрации, что в значительной степени изменяет такие физико-химические свойства этих растворов, как поверхностное натяжение, вязкость, плотность, расход и др.

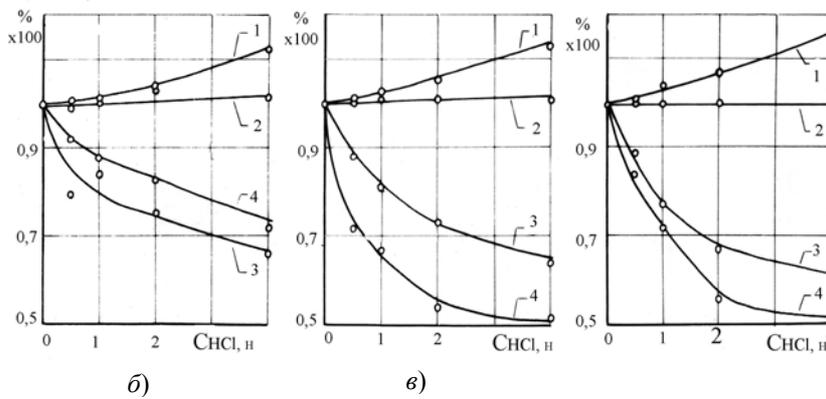
Исследования показали, что кислоты, содержащиеся в анализируемом растворе, гасят как интенсивность излучения, так и оптическую плотность атомов, например, натрия (рис. 6.6 – 6.9, кривые 3, 4) и меди (рис. 6.10). По степени величины гашения исследованные кислоты можно расположить следующим образом: азотная кислота, соляная,

### 6.6. Проверка воспроизводимости измерения распределения частиц аэрозоля по размерам с помощью импактора

№ ступеней	Диаметр частиц аэрозоля, мк			Средне-массовый		Процент распыленного раствора, осаждающегося на данной ступени	
	максимальный	минимальный	средний	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 1	Опыт 2
1	100,0	43,80	71,90				
2	43,80	22,70	33,25			19,90	17,76
3	22,70	15,40	19,05			2,81	3,11
4	15,40	8,42	11,91	18,99	17,97	4,00	4,15
5	8,42	5,38	6,90			5,33	5,77
6	5,38	3,91	4,65			9,21	15,10
7	3,91	1,74	2,83			17,01	16,17
Фильтр	1,74	0,00	0,87			29,34	26,95
						11,90	10,07

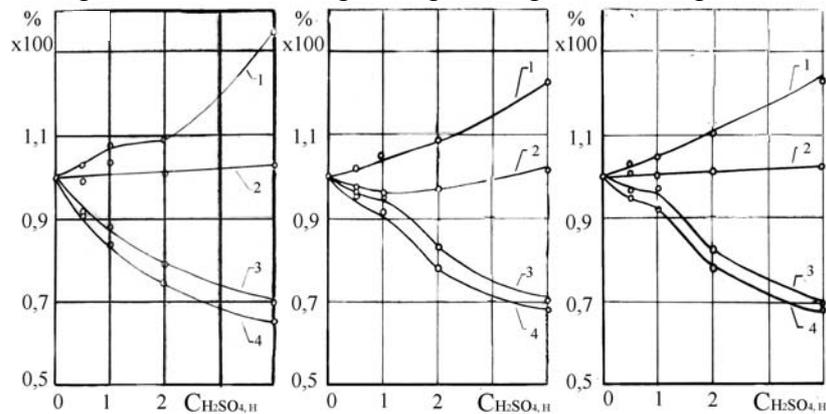


**Рис. 6.6. Влияние азотной кислоты на вязкость  $\nu$ , поверхностное натяжение  $\sigma$ , интенсивность  $I$  и оптическую плотность  $D$  атомов натрия в пламени растворов, содержащих натрий\*:**  
 $I - \nu$ ;  $2 - \sigma$ ;  $3 - I$ ;  $4 - D$ .  $a$  – содержание натрия 0,10 г/л;  
 $\bar{b}$  – 0,05 г/л;  $v$  – 0,025 г/л



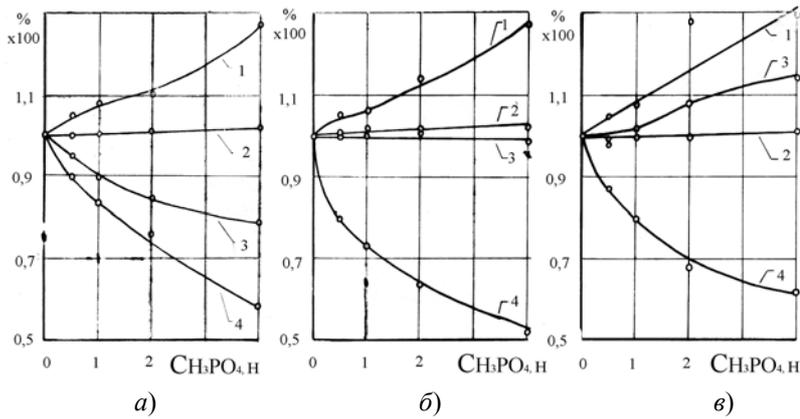
**Рис. 6.7. Влияние соляной кислоты на вязкость  $\nu$ , поверхностное натяжение  $\sigma$ , интенсивность  $I$  и оптическую плотность  $D$  атомов натрия в пламени растворов, содержащих натрий\*:**  
 $I - \nu$ ;  $2 - \sigma$ ;  $3 - I$ ;  $4 - D$ .  $a$  – содержание натрия 0,10 г/л;  
 $\bar{b}$  – 0,05 г/л;  $v$  – 0,025 г/л

\* За 100 % приняты  $\nu$ ,  $\sigma$ ,  $I$  и  $D$  растворов натрия, не содержащих кислоты.



**Рис. 6.8. Влияние серной кислоты на вязкость  $\nu$ , поверхностное натяжение  $\sigma$ , интенсивность  $I$  и оптическую плотность  $D$  атомов натрия в пламени растворов, содержащих натрий\*:**

$1 - \nu$ ;  $2 - \sigma$ ;  $3 - I$ ;  $4 - D$ .  $a$  – содержание натрия 0,10 г/л;  
 $\bar{b} - 0,05$  г/л;  $\bar{v} - 0,025$  г/л

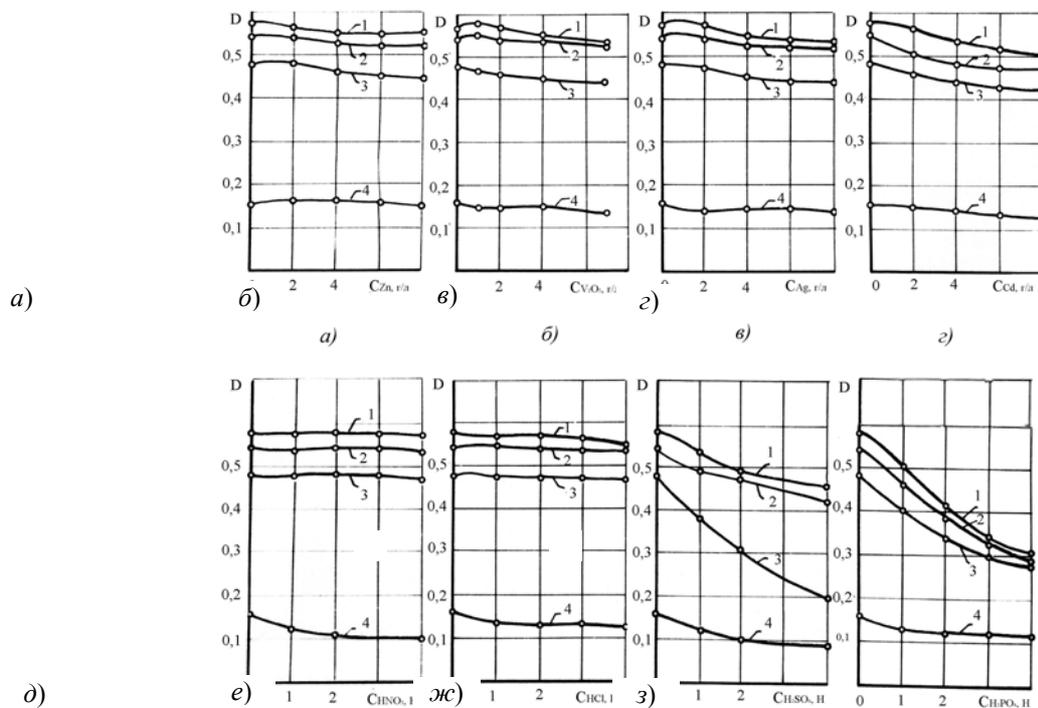


**Рис. 6.9. Влияние фосфорной кислоты на вязкость  $\nu$ , поверхностное натяжение  $\sigma$ , интенсивность  $I$  и оптическую плотность  $D$  атомов натрия**

**в пламени растворов, содержащих натрий\*:**

$1 - \nu$ ;  $2 - \sigma$ ;  $3 - I$ ;  $4 - D$ ;  $a$  – содержание натрия 0,10 г/л;  
 $\bar{b} - 0,05$  г/л;  $\bar{v} - 0,025$  г/л

\* За 100 % приняты  $\nu$ ,  $\sigma$ ,  $I$  и  $D$  растворов натрия, не содержащих кислоты.



**Рис. 6.10. Влияние кислот и катионов на результаты пламенно-фотометрических исследований при использовании подогрева:**

1 – температура нагрева 200 °С; 2 – 150 °С; 3 – 100 °С; 4 – 18 °С;  
 а – растворы меди (0,02 мг Cu/мл), содержащие цинк; б – в присутствии  
 пятиоксида ванадия; в – серебра; г – кадмия; д – азотной кислоты;  
 е – соляной кислоты; ж – серной; з – фосфорной кислоты

серная, фосфорная. Так, при содержании натрия в анализируемом растворе в количестве 0,1 г Na/л и концентрации кислоты 4,0 н степень гашения излучения и оптической плотности для азотной кислоты составляет 18 и 19 %, для соляной кислоты – 34 и 26 %, для серной кислоты – 34 и 30 %, для фосфорной кислоты – 21 и 41 %, соответственно. При содержании меди 0,01 г/л и концентрации кислоты 4,0 н оптическая плотность снижается на 34,6 % в присутствии азотной кислоты, на 36 % – соляной, 58,2 % – серной и 35,5 % – фосфорной.

Поскольку ионизация атомов натрия в пламени пропан-бутан не велика, а для меди еще меньше, то основными причинами, вызывающими снижение результатов анализа, можно считать смещение равновесия диссоциации солей определяемых элементов в сторону образования молекул и изменение физико-химических свойств раствора. Совокупность изменения последних влияет на поступление анализируемой пробы в пламя и дисперсность аэрозоля меди с различной концентрацией кислот по известной формуле [37]. Измерение поступления раствора в пламя проводилось при установленном давлении воздуха в распылителе для всех растворов, содержащих кислоты:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  с концентрациями каждой из них 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 н, концентрацией натрия 0,025, 0,05 и 0,10 г/л и меди – 0,01, 0,02 и

0,03 мкг/мл. Устанавливалось давление распыляющего воздуха, равное 0,48, 0,80 и 1,13 кГ/см<sup>2</sup>.

Помимо экспериментального определения расхода растворов представляло интерес сравнить полученные результаты с теоретическими, рассчитанными по известной формуле Пуазейля

$$Q_m = \frac{\Delta P \pi r^4}{8 l \nu \rho}, \quad (6.9)$$

где  $\Delta P$  – гидростатическое давление (подъемная сила распылителя), обуславливающее давление жидкости в капилляре, мм рт. ст.;  $r$  – радиус капилляра, мм;  $l$  – длина капилляра, мм;  $\nu$  – кинематическая вязкость раствора, стокс;  $\rho$  – плотность раствора, г/см<sup>3</sup>.

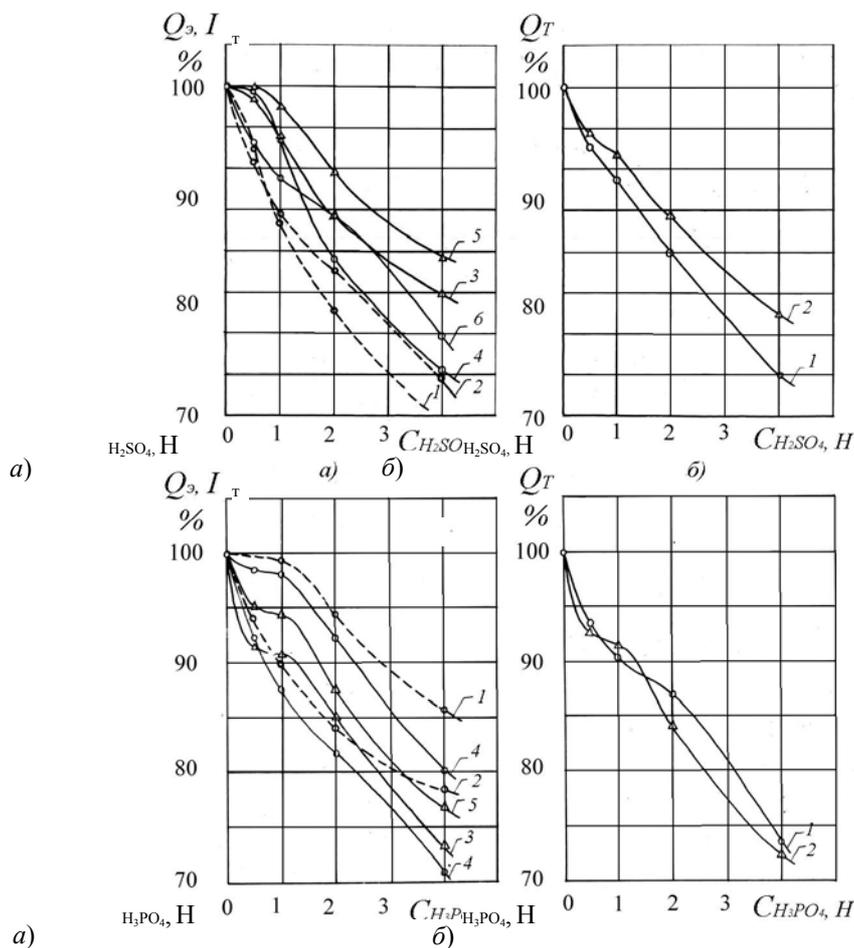
При определении расхода в мл/мин эта формула примет вид

$$Q_m = k \frac{\Delta P}{\nu \rho}, \quad (6.10)$$



э, I

э, I



**Рис. 6.12. Влияние кислот H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на величину расхода растворов Q<sub>3</sub> и Q<sub>T</sub> и интенсивность излучения I атомов натрия в пламени\*:**

*a* – результаты экспериментально определенных Q<sub>3</sub>, I; 1, 3, 4 – рабочее давление воздуха в распылителе – 0,48 кг/см<sup>2</sup>; 2, 5, 6 – рабочее давление воздуха в распылителе – 0,80 кг/см<sup>2</sup>.

— — — — — Δ Δ — концентрация натрия 0,025 г Na/л;  
 — — — — — о о — концентрация натрия 0,10 г Na/л;  
 ---o---o---o--- — интенсивность I.

*б* – результаты теоретически вычисленных Q<sub>T</sub> при давлении воздуха в распылителе, равном 0,48 кг/см<sup>2</sup>, 0,80 кг/см<sup>2</sup> и 1,13 кг/см<sup>2</sup>.

I – концентрация натрия 0,10 г Na/л; 2 – концентрация натрия 0,025 г Na/л

\* За 100 % приняты Q<sub>3</sub>, Q<sub>T</sub> и I растворов, не содержащих кислоты.

### 6.7. Теоретическое и экспериментальное определение расхода азотнокислых растворов натрия

Концентрация натрия, мг/мл	Концентрация кислоты, н	Рабочее давление воздуха в распылителе, кг/см <sup>2</sup>			
		0,48		0,80	
		Расход раствора, мл/мин		Расход раствора, мл/мин	
		Теоретически	Экспериментально	Теоретически	Экспериментально
		Относительное отклонение, %		Относительное отклонение, %	

0,02 5	0,0	1,302	1,348	3,5	2,239	2,309	3,1
	0,5	1,262	1,321	4,6	2,170	2,288	5,4
	1,0	1,242	1,281	3,1	2,136	2,252	5,4
	2,0	2,238	1,333	7,6	2,125	2,242	5,5
	4,0	1,081	1,238	5,2	1,860	1,964	5,5
0,05 0	0,0	1,213	1,331	1,4	2,269	2,298	1,2
	0,5	1,275	1,324	3,8	2,193	2,257	2,9
	1,0	1,258	1,322	5,0	2,164	2,262	4,5
	2,0	1,211	1,303	7,5	2,082	2,178	4,6
	4,0	1,088	1,168	7,2	1,872	1,984	5,2
0,10 0	0,0	1,367	1,358	0,7	2,362	2,320	1,7
	0,5	1,347	1,281	5,1	2,203	2,212	0,4
	1,0	1,252	1,322	5,5	2,154	2,044	5,0
	2,0	1,205	1,242	3,0	2,073	1,968	5,0
	4,0	1,090	1,101	1,0	1,875	1,919	2,3

Учитывая, что степень гашения интенсивности излучения атомов натрия в пламени в присутствии кислот в количестве 4,0 н для азотной кислоты составляет 18 % (уменьшение расхода для этого же раствора 19 – 20 %), соляной кислоты – 34 % (расхода – 18 – 25 %), серной кислоты – 34 % (расхода – 35 %), то можно предположить, что основным фактором в "анионном эффекте" кислот в пламенной фотометрии является изменение расхода анализируемого раствора. Было также установлено, что присутствие кислот в анализируемом растворе практически

### 6.8. Теоретическое и экспериментальное определение расхода солянокислых растворов натрия

Концентрация натрия, мг/мл	Концентрация кислоты, н	Рабочее давление воздуха в распылителе, кг/см <sup>2</sup>								
		0,48			0,80			1,13		
		Расход раствора, мл/мин		Относительное отклонение, %	Расход раствора, мл/мин		Относительное отклонение, %	Расход раствора, мл/мин		Относительное отклонение, %
		Теоретически	Экспериментально		Теоретически	Экспериментально		Теоретически	Экспериментально	
0,025	0,0	1,14	1,19	-4,7	1,96	1,93	+1,7	2,61	2,57	1,5
	0,5	5	9	+3,	9	4	-1,0	1	0	+0,2
	1,0	1,11	1,16	8	1,92	1,94	-2,9	2,55	2,54	-0,9
	2,0	9	2	-7,6	4	5	-1,0	1	4	+0,5
	4,0	1,08	1,16	-6,4	1,86	1,92	-7,7	2,47	2,50	-2,7
0,100				-6,4						
	0,0	1,01	1,10		1,78	1,80		2,37	2,35	
		9	6		7	5	-9,5	0	8	+1,8
	0,5	0,93	0,99	-13	1,60	1,73	-2,1	2,13	2,19	+7,9
	1,0	5	5	-1,6	9	3	-1,6	3	2	+5,2
	2,0			-2,1			+0,2			+4,7
	4,0	1,18	1,34	+3,	2,04	2,23	+1,6	2,70	2,65	-1,1
		7	5	1	2	7		8	9	
		1,18	1,20	-2,3	2,03	2,08		2,70	2,48	
		5	5		9	3		3	7	
	1,15	1,16		1,99	2,02		2,63	2,50		
	7	2		0	4		8	0		
	1,09	1,06		1,88	1,88		2,49	2,38		
	5	1		4	3		8	0		
	0,99	1,01		1,70	1,67		2,25	2,28		
	0	3		3	5		8	3		

не меняет величины его поверхностного натяжения (рис. 6.6 – 6.9, кривые 2), но заметно изменяет величину кинематической вязкости (кривые 1). Значение ее возрастает с увеличением концентрации металла в пробе.

По степени увеличения коэффициента вязкости кислоты можно расположить следующим образом: азотная, соляная, фосфорная, серная. Так, содержание кислоты в количестве 4,0 н (концентрация натрия 0,1 г/л) увеличивает вязкость раствора на 11 % (азотная кислота), 12 % (соляная кислота), 28 % (фосфорная кислота), 35 % (серная кислота). Для меди с концентрацией 0,01 г/л соответствующее увеличение вязкости составляет 3 %, 17 %, 31 % и 29 % (табл. 6.10). Поскольку с

### 6.9. Теоретическое и экспериментальное определение расхода сернокислых растворов натрия (100 мкг Na/мл)

Концентрация кислоты, н	Рабочее давление воздуха в распылителе, кг/см <sup>2</sup>								
	0,48			0,80			1,13		
	Расход раствора, мл/мин		Относительное отклонение, %	Расход раствора, мл/мин		Относительное отклонение, %	Расход раствора, мл/мин		Относительное отклонение, %
	Теоретически	Экспериментально		Теоретически	Экспериментально		Теоретически	Экспериментально	
0,00	1,247	1,205	3,3	2,235	2,127	4,8	3,11	2,680	+14
0,65	1,151	1,197	-3,9	2,062	1,980	3,9	9	2,702	6,1
1,30	1,110	1,124	-1,2	1,989	1,883	5,3	2,877	2,512	9,4
2,60	1,001	0,952	4,8	1,792	1,801	-0,5	2,77	2,386	4,5
5,20	0,799	0,790	1,1	1,432	1,481	-3,4	5	1,999	0,0
							2,501		
							1,999		

увеличением кислотности раствора его вязкость увеличивается, то это приводит к уменьшению поступления анализируемого раствора в плазму пламени, что приводит к уменьшению количества атомов элемента, обуславливающих величину их интенсивности излучения и поглощения.

Сравнение степени изменения вязкости с изменением интенсивности излучения и оптической плотности (выраженные в %) показало, что оно составляет для азотной кислоты 7 % и 8 %, соляной – 22 % и 14 %, серной – 1 % и 5 %, фосфорной – 7 % и 13 % (для 4,0 н кислот).

Из проведенных исследований видно, что основную роль в гасящем действии кислот играет изменение вязкости.

Как отмечалось ранее, эффективность пламенно-фотометрических методов зависит от степени дисперсности аэрозолей анализируемых растворов, вводимых в пламя. В литературе имеется ряд работ, посвященных влиянию состава анализируемого раствора на размер частиц аэрозоля [12, 55]. Однако, в них рассматриваются в основном органические растворители. Что же касается влияния на размер частиц аэрозоля

неорганических растворителей – кислот, то такие сведения весьма ограничены. Поэтому, представляло интерес исследовать влияние различных кислот на размер частиц аэрозоля анализируемых растворов.

Размер частиц аэрозоля рассчитывался по формуле [37]:

$$d = \frac{585}{U} \sqrt{\frac{\sigma}{\rho}} + 507 \left( \frac{\eta}{\sqrt{\rho\sigma}} \right)^{0,45} \left( \frac{1000Q}{V} \right)^{1,5}, \quad (6.11)$$

где  $U$  – скорость газа относительно раствора, м/с;  $V$  и  $Q$  – расход газа и жидкости, мл/с;  $\rho$  – плотность раствора, г/см<sup>3</sup>;  $\sigma$  – поверхностное натяжение раствора, дн/см;  $\eta$  – коэффициент вязкости раствора, пз.

Скорость определялась измерением величины расхода распыляющего газа – воздуха и сечения капилляра. Определение расхода газа проводилось с помощью эталонного газового счетчика типа ГСБ-400.

Исследования проводили при рабочих давлениях воздуха 0,48 кг/см<sup>2</sup>, 0,80 кг/см<sup>2</sup> и 1,13 кг/см<sup>2</sup>. При этих давлениях расход воздуха составлял 2000 мл/мин, 3400 мл/мин и 4500 мл/мин, соответственно. Скорость струи – 51 м/с, 87 м/с и 115 м/с.

Ошибка измерения размера частиц аэрозоля определялась по формуле:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta d}{d} = & \frac{292,5}{U} \frac{\sqrt{\sigma}}{\sqrt{d}} \left( 2 \frac{\Delta U}{U} + \frac{\Delta \sigma}{\sigma} + \frac{\Delta \rho}{\rho} \right) + \\ & + \frac{228,15 \left( \frac{\eta}{\sqrt{\rho\sigma}} \right)^{-0,55} \left( \frac{1000Q}{V} \right)^{1,5} \left( \frac{\eta}{2\sqrt{\rho}} \frac{\Delta \rho}{\rho} + \frac{\eta}{\sqrt{\sigma}} \frac{\Delta \sigma}{\sigma} + \frac{\Delta \eta}{\sqrt{\rho\sigma}} \right)}{d} + \\ & + \frac{760500 \left( \frac{\eta}{\sqrt{\rho\sigma}} \right)^{0,45} \left( \frac{1000Q}{V} \right)^{0,5} \left( \frac{\Delta Q}{V} + \frac{Q}{V} \frac{\Delta V}{V} \right)}{d}, \end{aligned}$$

где  $\Delta U$ ,  $\Delta \sigma$ ,  $\Delta \rho$ ,  $\Delta Q$ ,  $\Delta V$  – абсолютные ошибки соответствующих величин, определенные по методу Стьюдента.

Результаты измерений представлены на рис. 6.13 – 6.16. Как показали расчеты, размеры частиц аэрозоля в большей степени определяются первым слагаемым формулы, то есть скоростью газа, поверхностным натяжением и плотностью анализируемого раствора.

### 6.10. Влияние кислот на физико-химические параметры растворов меди (содержание 0,01 мг Cu/мл)

Кислота	Концентрация кислоты, н	Поверхностное натяжение, Дн/см	Вязкость, стокс	Расход, мл/мин	Средний диаметр частиц, мк
---------	-------------------------	--------------------------------	-----------------	----------------	----------------------------

Азотная	0,0	71,61	1,033	2,150	72,1
	0,5	69,43	1,026	2,288	68,7
	1,0	71,05	1,025	2,252	69,2
	2,0	67,77	1,024	2,242	67,5
	4,0	66,80	1,060	1,964	62,8
Соляная	0,5	71,84	1,047	1,934	66,8
	1,0	71,72	1,068	1,923	66,8
	2,0	71,78	1,102	1,805	65,6
	4,0	71,13	1,172	1,733	64,7
Серная	0,5	76,57	1,062	2,135	70,4
	1,0	76,51	1,091	1,092	70,0
	2,0	76,77	1,145	1,934	66,9
	4,0	77,58	1,292	1,706	66,0
Фосфорная	0,5	71,75	1,075	2,032	68,3
	1,0	71,87	1,105	1,016	68,5
	2,0	71,92	1,171	1,869	68,8
	4,0	73,22	1,329	1,628	65,4

Поскольку поверхностное натяжение этих растворов изменяется незначительно, то и диаметр частиц аэрозоля изменяется мало (табл. 6.12 – 6.13).

Уменьшение диаметра частиц аэрозоля при постоянном расходе растворов должно приводить к увеличению суммарной поверхности, с которой происходит испарение твердых частиц. Этот факт приводит к увеличению интенсивности излучения атомов.

Зная диаметр частиц аэрозоля, можно подсчитать суммарную поверхность, с которой происходит испарение  $S = S_0 \frac{Q}{V_0}$ , где  $S_0 = \pi d^2$  – поверхность одной частицы;  $Q$  – расход раствора;  $V_0 = \frac{1}{6} \pi d^3$  – объем одной частицы, тогда  $S = \frac{6Q}{d}$ , где  $d$  – диаметр частицы. Результаты вычисления величин поверхностей

$S$  для растворов, с содержанием

0,1 г Na/л и концентрацией кислот до 4 н приведены в табл. 6.11. Из нее видно, что суммарная поверхность частиц не увеличилась, а уменьшилась для азотной, фосфорной, соляной и серной кислот на 8 %, 15 %, 19 % и 24 %, соответственно, при уменьшении диаметра частиц этих растворов на 11 %, 6 %, 8 % и 9 %.

Расход указанных растворов уменьшился при этом на 17 %, 20 %, 25 % и 30 %, соответственно, что по скорости изменения будет в 2,5 – 3,0 раза больше, чем скорость изменения среднего диаметра частиц. Этим объясняется уменьшение суммарной поверхности частиц аэрозоля растворов при введении в них неорганических кислот.

Сравнивая величины изменения интенсивности излучения и оптической плотности с изменением среднего диаметра частиц аэрозоля кислотосодержащих растворов (рис. 6.13 – 6.16) видим, что изменение последнего фактора не может объяснить полностью "гашение" эмиссии и поглощения атомов натрия в присутствии кислот.

Так, например, для растворов с содержанием 4,0 н азотной, соляной, фосфорной и серной кислот диаметр частиц этих растворов уменьшается на 11 %, 8 %, 6 % и 9 %, интенсивность излучения атомов натрия – на 18 %, 34 %, 20 % и 35 %, оптическая плотность – на 19 %, 28 %, 38 % 30 %, соответственно (содержание натрия в кислотосодержащих растворах 0,1 г/л).

Из рассмотренного материала можно сделать вывод, что изменение физико-химических свойств растворов сложным образом влияет на результаты пламенно-фотометрических анализов. Наибольшую роль при этом играет вязкость растворов, изменяющая поступление анализируемого элемента в пламя.

#### 6.11. Влияние кислот на средний диаметр частиц аэрозоля, интенсивность излучения и оптическую плотность атомов натрия в пламени

Кислота	Концентрация кислоты, н	Средний диаметр частиц, мк	Суммарная площадь поверхности, $\text{мм}^2 \cdot 10^3$	Интенсивность излучения, дел	Оптическая плотность	Расход, мл/мин
Азотная	0,0	69,77	199,4	89,6	0,866	2,34
	0,5	68,24	194,6	82,3	0,819	2,21
	1,0	66,05	195,5	80,8	0,784	2,04
	2,0	64,48	183,0	76,5	0,754	1,97
	4,0	62,52	184,2	73,6	0,703	1,92
Соляная	0,5	70,30	177,7	66,3	0,798	2,08
	1,0	68,34	177,8	62,3	0,718	2,02
	2,0	65,80	171,7	60,2	0,718	1,88
	4,0	63,88	157,2	55,0	0,627	1,68
Фосфорная	0,5	67,79	173,4	77,0	0,746	1,96
	1,0	68,09	171,3	71,0	0,701	1,95
	2,0	66,48	165,5	66,5	0,628	1,84
	4,0	64,87	147,9	61,0	0,514	1,60
Серная	0,65	67,22	174,9	75,0	0,788	1,99
	0,30	67,10	168,3	69,5	0,764	1,88
	2,60	65,96	163,7	64,0	0,696	1,80
	5,20	62,49	142,2	53,3	0,608	1,48

Интенсивности излучения и содержания натрия\*:  
 $\text{м}^2$ ,  $a$  – размер частиц аэрозоля;  
 25 г/л; IV – оптическая плотность;  
 ка в распылителе 0,48 кг/см<sup>2</sup>.

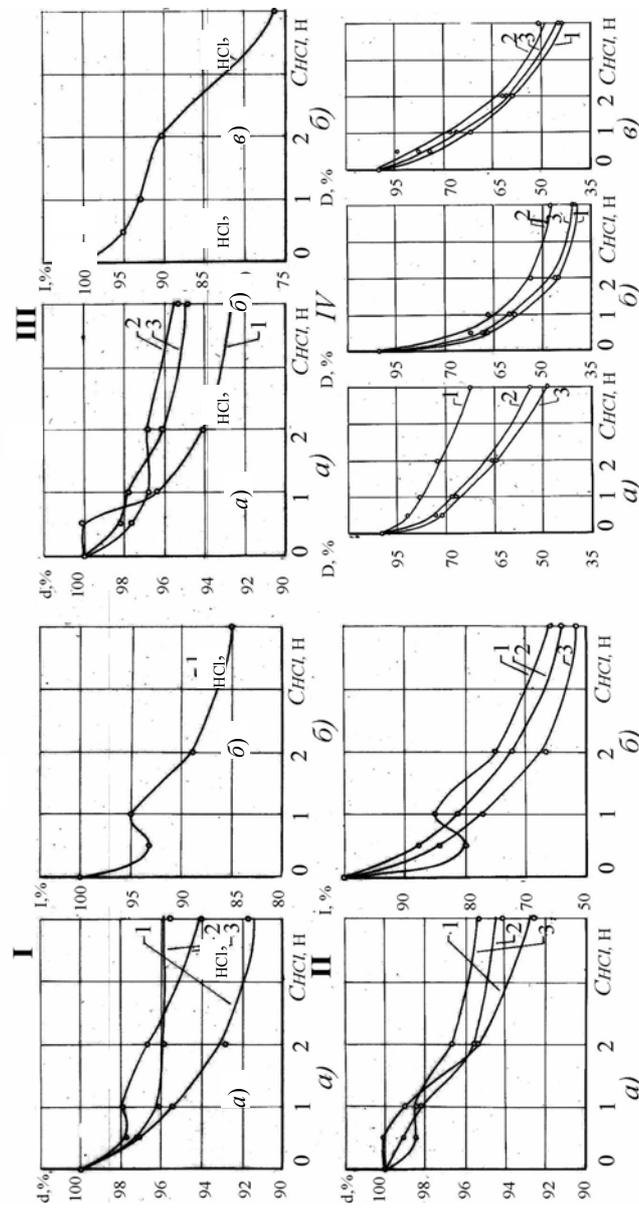
I, %

d,

I, %

d,

HCl, D







**6.12. Некоторые физико-химические характеристики  
азотнокислых растворов натрия**

Концентрация натрия, мг/мл	Концентрация кислоты, н	Динамическая вязкость, спуз	Поверхностное натяжение, дн/см	Средний диаметр час- тиц, мк, аэрозоля при рабочем давлении воздуха в распылителе		
				0,48 кГ/см <sup>2</sup>	0,80 кГ/см <sup>2</sup>	1,13 кГ/см <sup>2</sup>
0,025	0,0	0,9334	70,03	109,1	69,7	55,5
	0,5	0,9631	69,43	108,1	68,7	54,4
	1,0	0,9786	71,05	107,9	69,2	55,0
	2,0	0,9834	67,77	105,7	67,5	43,7
	4,0	1,1234	66,80	99,4	62,8	49,9
0,050	0,0	0,9213	70,89	109,7	70,4	54,0
	0,5	0,9530	70,52	107,7	68,7	52,8
	1,0	0,9659	69,18	106,5	68,3	52,1
	2,0	1,0037	69,15	104,8	66,6	51,3
	4,0	1,1166	66,88	99,2	63,0	48,7
0,100	0,0	0,8887	70,98	109,3	69,8	54,6
	0,5	0,9487	69,55	107,8	68,2	54,0
	1,0	0,9706	68,91	106,1	66,1	53,0
	2,0	1,0086	68,13	103,2	64,5	51,8
	4,0	1,1147	67,69	98,3	62,5	49,3

**6.13. Некоторые физико-химические характеристики  
солянокислых растворов натрия**

Концентрация натрия, мг/мл	Концентрация кислоты, н	Кинематическая вязкость, сСт	Поверхностное натяжение, дн/см	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Средний диаметр час- тиц, мк, аэрозоля при рабочем давлении воздуха в распылите- ле		
					0,48 кГ/см <sup>2</sup>	0,80 кГ/см <sup>2</sup>	1,13 кГ/см <sup>2</sup>
0,02	0,0	1,06	72,1	0,99	108,5	67,8	53,9



0,02 5	0,0	1,009 6	72,5 8	2,13 0	69,8	0,0	0,0
	0,5				66,8	15,6	17,4
	1,0	1,086 2	71,8 4	1,94 5	66,8	22,4	19,1
	2,0	1,119	71,7	1,92	65,6	33,3	30,1
	4,0	0	2	3	64,7	38,5	38,6
0,05 0		1,169 3	71,7 8	1,80 5			
	0,0				69,5	0,0	0,0
	0,5	1,299 0	71,7 5	1,73 3	69,8	20,9	21,3
	1,0				69,2	26,5	26,1
	2,0				66,4	34,6	26,2
0,10 0	4,0	1,012 6	72,2 8	2,17 5	65,4	42,5	42,5
		1,083 6	72,8 0	1,09 0			
	0,0				68,9	0,0	0,0
	0,5	1,104 5	72,8 6	2,02 3	70,3	14,6	13,6
	1,0				68,3	20,0	19,2
	2,0	1,146 8	72,8 9	1,98 7	65,8	24,8	27,2
	4,0	1,268 8	72,5 6	1,69 3	65,9	33,6	42,5
		1,008 7	72,9 5	2,11 5			
		1,025 3	71,8 5	2,23 7			
		1,050 4	71,7 3	2,08 3			
	1,109 2	71,7 6	1,88 3				
	1,227 2	71,7 7	1,67 5				

#### **6.6. Влияние катионов на результаты пламенно-фотометрических методов анализа**

В процессе разработки атомно-абсорбционного метода определения меди, серебра, цинка и кадмия в материалах сложного состава, в том числе в ванадийсодержащих, с переменным содержанием Al, As, Ca, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Pb, Sb, Si, Sn, Zn, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, большое внимание было уделено изучению влияния этих элементов на результаты

#### **6.16. Физико-химические свойства анализируемых растворов натрия и результаты экспериментального и расчетного определения "гасящего" действия кислот на оптическую плотность атомов натрия**

Концентрация натрия, мг/мл	Концентрация кислоты, н	Динамическая вязкость, сантипуаз	Поверхностное натяжение, дН/см	Расход раствора, мл/мин	Средний диаметр частиц аэрозоля, мк	Величина "гашения" оптической плотности Na, %	
						Экспериментальная	Рассчитанная
0,03 0	H <sub>2</sub> S	1,00 9 1,10 3 1,28 9	73,4 9 76,5 7 76,8 3	2,23 2,01 1,81	68,9 68,5 64,9	0,0 14,6 34,5	0,0 15,2 33,8
	O <sub>4</sub>						
	0,0						
	1,5						
	2,5						
0,06 0	H <sub>3</sub> P	1,15 2 1,49 1 1,03 1,14 3 1,26 7	71,8 0 72,3 3 71,6 71,7 0 71,7 6	1,98 1,96 1,78	69,9 66,2 65,1	0,0 32,7 41,5	0,0 28,8 41,4
	O <sub>4</sub>						
	0,00						
	0,75						
	4,50						
0,20 0	HCl	1,03 6 1,14 3 1,26 7	71,6 1 71,7 0 71,7 6	1,96 1,78	66,2 65,1	32,7 41,5	28,8 41,4
	0,00						
	1,50						
	3,00						

анализа при использовании обычной системы регистрации на ленту самописца и при использовании метода интегрирования аналитического сигнала. Изучение влияния  $V_2O_5$  с концентрацией в растворе до 7 г/л показало, что оптическая плотность атомов меди, серебра, цинка и кадмия уменьшается на 15 ... 25 % при увеличении содержания  $V_2O_5$

до 1 г/л, дальнейшее увеличение концентрации  $V_2O_5$  практически не сказывается на абсорбции названных элементов. Однако применение интегрирования, увеличивающее чувствительность метода, показало, что увеличение концентрации  $V_2O_5$  в растворе монотонно уменьшает оптическую плотность Cu, Ag, Zn, Cd (табл. 6.17 – 6.21).

Одновременное присутствие  $V_2O_5$  и ряда катионов с концентрацией по 5 % каждого в меньшей степени снижает оптическую плотность атомов меди, серебра, цинка и кадмия, чем при отсутствии катионов в анализируемом растворе.

Наличие в растворе группы катионов по 1 мг/мл каждого практически не влияет на оптическую плотность меди при регистрации последней как с использованием интегрирования сигнала, так и без него. Содержание серебра до 8 г/л снижает оптическую плотность меди с концентрацией ее 10 ... 30 мкг/мл на 5 ... 12 %. При интегрировании сигнала в течение 50 с это влияние несколько меньше и составляет 2,5 % при определении 20 мкг/мл Cu.

Влияние Zn и Cd на определение меди и серебра практически одинаково. Так, при введении 8 г/л Zn или Cd в раствор с содержанием 10 мкг Cu/мл оптическая плотность снижается на 14 %, с содержанием 20 мкг Cu/мл – на 0,5 % и с содержанием 30 мкг Cu/мл – на 4 %. Применение интегрирования сигнала позволило увеличить чувствительность определения меди более чем в 20 раз (при 50 с), степень мешающего действия Zn и Cd при этом сохранилась (табл. 6.17).

При определении 2 ... 10 мкг/мл серебра одновременное присутствие в растворе до 8 г/л Zn и Cd снижает результат на 11 ... 15 %, а присутствие Cu в количестве 8 г/л увеличивает абсорбцию серебра на такую же величину (11 ... 13 %) (табл. 6.18).

Изучение влияния катионов на определение цинка показало, что введение в раствор 8 г/л Fe, Al или Sb приводит к увеличению оптической плотности Zn в среднем на 80, 10 и 18 %, причем, эти же элементы в количестве 2 г/л не влияют на определение цинка.

Присутствие в растворе от 2 г/л до 8 г/л какого-либо из элементов Mn, Mg, Pb или As снижает результаты определения Zn на 8 ... 12 %, наибольшее гашение (до 35 %) абсорбции Zn наблюдается при введении в раствор от 2 г/л до 8 г/л кремния (табл. 6.19). Одновременное присутствие Al, As, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn по 0,5 г/л или 1,0 г/л

### 6.17. Влияние катионов на оптическую плотность атомов меди в пламени при использовании метода интегрирования сигнала и без его использования

Концентрация меди, мкг/мл	Концентрация катиона*, мг/мл	Пишущий потенциометр	Время интегрирования аналитического сигнала, с		
			10	20	50
3,0	0,0 $V_2O_5$	0,031	0,146	0,250	0,720
	2,0 $V_2O_5$	0,032	0,132	0,200	0,570
	2,0 $V_2O_5$ + А	0,027	0,112	0,235	0,605
	2,0 $V_2O_5$ + В	0,031	0,126	0,232	0,661
		0,033	0,091	0,227	0,587
	6,0 $V_2O_5$	0,035	0,131	0,235	0,665
	6,0 $V_2O_5$ + А	0,034	0,091	0,224	0,630
		0,036	0,162	0,274	0,785
6,0	6,0 $V_2O_5$ + В	0,058	0,234	0,481	1,395
	0,0 $V_2O_5$ + С	0,047	0,192	0,450	1,170
	0,0 $V_2O_5$	0,050	0,207	0,440	1,130

	2,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,050	0,196	0,430	1,110
	2,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + A	0,050	0,196	0,425	1,090
	2,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + B	0,054	0,200	0,422	1,195
		0,055	0,207	0,436	1,186
15,0	6,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,055	0,210	0,443	1,180
	6,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + A	0,137	0,578	1,225	3,27
	6,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + B	0,115	0,498	0,963	2,74
	0,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + C	0,118	0,515	1,016	2,81
		0,116	0,495	0,994	2,71
	0,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				
	2,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,116	0,468	0,930	2,69
	2,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + A	0,116	0,465	0,994	2,72
10,0		0,118	0,503	0,972	2,76
	2,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + B	0,126	0,535	1,140	3,01
	6,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,110	0,470	0,967	2,69
	6,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + A	0,105	0,425	0,885	2,72
		0,105	0,410	0,868	2,30
	6,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + B	0,098	0,411	0,832	2,18
	0,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + C	0,092	0,386	0,800	2,00
		0,097	0,420	0,840	2,22
	0,0 Ag	0,089	0,368	0,787	2,03
	2,0 Ag				
	8,0 Ag				
	2,0 Cd				
	8,0 Cd				
	2,0 Zn				
	8,0 Zn				

Концентрация меди, мкг/мл	Концентрация катиона*, мг/мл	Пищущий потенциометр	Время интегрирования аналитического сигнала, с		
			10	20	50
20,0	0,0 Ag	0,200	0,883	1,850	3,97
	2,0 Ag	0,185	0,807	1,630	3,95
	8,0 Ag	0,176	0,768	1,800	3,87
	2,0 Cd	0,200	0,940	1,830	4,62
	8,0 Cd	0,197	0,901	1,770	4,55
	2,0 Zn	0,206	0,925	2,070	4,80
	8,0 Zn	0,195	0,860	1,860	4,57
30,0	0,0 Ag	0,236	1,250	2,740	–
	2,0 Ag	0,225	1,249	2,720	–
	8,0 Ag	0,222	1,215	2,520	–
	2,0 Cd	0,226	1,225	2,590	–
	8,0 Cd	0,216	1,195	2,510	–
	2,0 Zn	0,227	1,290	2,680	–
	8,0 Zn	0,227	1,235	2,660	–

\*А – сумма катионов Al, Fe, Ni, Mn, Mg, Sn, Pb, Zn, Cd по 0,1 мг/мл каждого;

В – сумма тех же катионов по 0,2 мг/мл каждого; С – сумма тех же катионов по 1,0 мг/мл каждого.

увеличивает оптическую плотность атомов цинка с концентрацией до 2 мкг/мл и значительно уменьшает (18 %) при возрастании содержания цинка до 20 мкг/мл (табл. 6.20).

Изучение влияния меди, а также совокупности элементов Al, As, Fe, Na, Pb, Sb, Si, Sn, Zn по 0,5 г/л показало, что все эти элементы практически не влияют на поглощение кадмия в пламени как при использовании метода интегрирования, так и без него.

Совокупность элементов с концентрацией по 1 г/л заметно увеличивает оптическую плотность кадмия. При интегрировании аналитического сигнала в течение 20 с это составляет 25, 9, 13 % при определении 0,5, 1,0 и 2,0 мкг/мл кадмия, соответственно, и – 20, 10, 9 % – без применения интегрирования.

**6.18. Влияние катионов на оптическую плотность атомов  
серебра в пламени при использовании интегрирования  
сигнала и без его использования**

Концентрация серебра, мкг/мл	Концентрация катиона*, мг/мл	Пишущий потенциометр	Время интегрирования аналитического сигнала, с		
			10	20	50
2,0	0,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,017	0,095	0,220	0,505
	2,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,018	0,085	0,203	0,467
	6,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,019	0,075	0,210	0,435
0,0	6,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,002	0,007	0,009	0,010
2,0	2,0 Cu	0,016	0,130	0,250	0,633
	8,0 Cu	0,014	0,127	0,200	0,633
0,0	10,0 Cu	–	0,030	0,043	0,043
2,0	4,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + А	0,017 0,017	0,112 0,108	0,256 0,259	0,640 0,634
	0,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + А	0,018	0,103	0,246	0,587
	5,0	0,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + В	0,045 0,037 0,040	0,228 0,188 0,172	0,465 0,443 0,368
0,0	0,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				
	2,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,003	0,007	0,009	0,023
	6,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				
5,0	6,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,041 0,040	0,232 0,200	0,513 0,500	1,200 1,345
	5,0	2,0 Zn 8,0 Zn	0,040 0,038	0,227 0,202	0,493 0,530
5,0	2,0 Cd	0,038	0,220	0,490	1,086
	8,0 Cd	0,038 0,037	0,202 0,221	0,495 0,450	1,023 0,987
	10,0	4,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + А	0,096	0,482	0,957
10,0	0,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + А	0,074 0,075	0,378 0,351	0,792 0,724	2,252 2,074
	0,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + В				
	0,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 2,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 6,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				

\*А – сумма катионов Al, Ni, Fe, Cu, Pb, Cd, Zn, Ca, Na по 0,5 мг/мл каждого;

В – сумма тех же катионов по 1,0 мг/мл каждого.

**6.19. Влияние катионов на оптическую плотность атомов  
цинка в пламени при использовании интегрирования сигнала и  
без его использования**

Концентрация цинка, мкг/мл	Концентрация катиона *, мг/мл	Пишущий потенциал	Время интегрирования аналитического сигнала, с		
			10	20	50
2,0	0,0 Ni	0,074	0,260	0,473	1,40
	2,0 Ni	0,076	0,230	0,426	1,35
	8,0 Ni	0,072	0,227	0,464	1,30
	2,0 Fe	0,078	0,222	0,540	1,42
	8,0 Fe	1,123	0,448	0,900	2,60
0,0	10,0 Ni	0,007	0,040	0,097	0,204
	10,0 Fe	0,043	0,120	0,270	0,716
2,0	2,0 Mn	0,065	0,243	0,447	1,15
	8,0 Mn	0,067	0,243	0,472	1,14
	2,0 Mg	0,065	0,226	0,479	1,12
	8,0 Mg	0,065	0,280	0,465	1,00
0,0	10,0 Mn	0,012	0,060	0,094	0,25
	10,0 Mg	0,016	0,065	0,120	0,32
2,0	2,0 Sn	0,058	0,216	0,395	1,26
	8,0 Sn	0,059	0,196	0,351	1,20
	2,0 Pb	0,066	0,213	0,407	1,34
	8,0 Pb	0,065	0,22	0,423	1,37
0,0	10,0 Sn	0,000	0,021	0,054	0,121
	10,0 Pb	0,000	0,008	0,028	0,240
2,0	2,0 Al	0,084	0,308	0,425	1,34
	8,0 Al	0,080	0,308	0,476	1,43
	0,6 As	0,068	0,271	0,398	1,24
	2,0 As	0,060	0,284	0,466	1,25
0,0	4,0 As	0,004	0,014	0,032	0,96
	10,0 Al	0,006	0,023	0,067	0,20
2,0	2,0 Si	0,046	0,197	0,349	1,23
	8,0 Si	0,051	0,181	0,353	1,25
	2,0 Sb	0,060	0,239	0,462	2,02
	8,0 Sb	0,061	0,253	0,560	2,31

Концентрация цинка, мкг/мл	Концентрация катиона *, мг/мл	Пищущий потенциометр	Время интегрирования аналитического сигнала, с		
			10	20	50
0,0	10,0 Si	–	0,017	0,051	0,152
	10,0 Sb	–	0,016	0,047	0,970
2,0	0,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,081	0,321	0,562	1,38
	1,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,130	0,526	0,897	2,38
	2,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,120	0,485	0,880	2,20
	4,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,140	0,557	0,890	2,30
	7,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,130	0,518	0,886	2,14

**6.20. Влияние совокупности катионов\* на оптическую плотность атомов цинка в пламени при использовании интегрирования сигнала и без его использования**

Концентрация цинка, мкг/мл	Концентрация катиона*, мг/мл	Пищущий потенциометр	Время интегрирования аналитического сигнала, 20 с
1,0	0,0	0,029	0,155
	0,5	0,036	0,271
	1,0	0,037	0,327
2,0	0,0	0,048	0,362
	0,5	0,049	0,359
	1,0	0,051	0,386
5,0	0,0	0,105	0,820
	0,5	0,091	0,625
	1,0	0,099	0,782
10,0	0,0	0,182	1,560
	0,5	0,166	1,400
	1,0	0,162	1,380
20,0	0,0	0,313	2,93
	0,5	0,263	2,34
	1,0	0,261	2,41
0,0	0,5	–	0,067
	1,0	–	0,027

\* Сумма катионов Al, Fe, Ni, Mn, Mg, Sn, Pb, As, Sb, Cu по 0,5 мг/мл и 1,0 мг/мл каждого.

Сравнение последних результатов еще раз показывает, что характер влияния элементов-примесей сохраняется независимо от способа регистрации сигнала, при этом метод интегрирования увеличивает чувствительность определения кадмия от 8 до 25 раз (табл. 6.21).

**6.21. Влияние катионов на оптическую плотность атомов кадмия в пламени при использовании интегрирования сигнала и без его использования**

Концентрация кадмия, мкг/мл	Концентрация катиона *, мг/мл	Пишущий потенциометр	Время интегрирования аналитического сигнала, с		
			10	20	50
0,5	0,0 Cu	0,024	0,081	0,164	
	0,5 Cu + A	0,022	0,073	0,131	
		0,029	0,112	0,229	
	1,0 Cu + B	0,028	0,124	0,190	
		0,026	0,132	0,201	
1,0	2,0 Cu				
	8,0 Cu	0,042	0,156	0,291	
		0,039	0,149	0,242	
	0,0 Cu	0,046	0,167	0,316	
	0,5 Cu + A	0,041	0,158	0,304	
2,0		0,042	0,144	0,302	
	1,0 Cu + B	0,075	0,287	0,620	
	2,0 Cu	0,073	0,270	0,607	
	8,0 Cu	0,082	0,340	0,701	
		0,073	0,304	0,604	
0,2	0,0 Cu	0,070	0,300	0,608	
	0,5 Cu + A	0,010	0,052	0,131	0,235
	1,0 Cu + B	0,013	0,046	0,105	0,230
		0,009	0,061	0,098	0,218
	2,0 Cu	0,009	0,051	0,109	0,203
	8,0 Cu	0,008	0,049	0,094	0,193
	0,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				
	1,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				
	2,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				
4,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					
7,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					

Концентрация кадмия, мкг/мл	Концентрация катиона *, мг/мл	Пищущий потенциометр	Время интегрирования аналитического сигнала, с		
			10	20	50
0,5	0,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02	0,075	0,151	0,425
	1,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5	0,079	0,132	0,438
	2,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01	0,071	0,130	0,418
	4,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8	0,075	0,121	0,391
	7,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01	0,070	0,120	0,370
1,0		7			
	0,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02	0,146	0,279	0,625
	1,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0	0,126	0,205	0,609
	2,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01	0,116	0,218	0,555
	4,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1	0,112	0,257	0,543
	7,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0,107	0,252	0,500
		0,03			
		1			
		0,02			
		8			
		0,02			
	8				
	0,03				
	2				
	0,03				
	3				

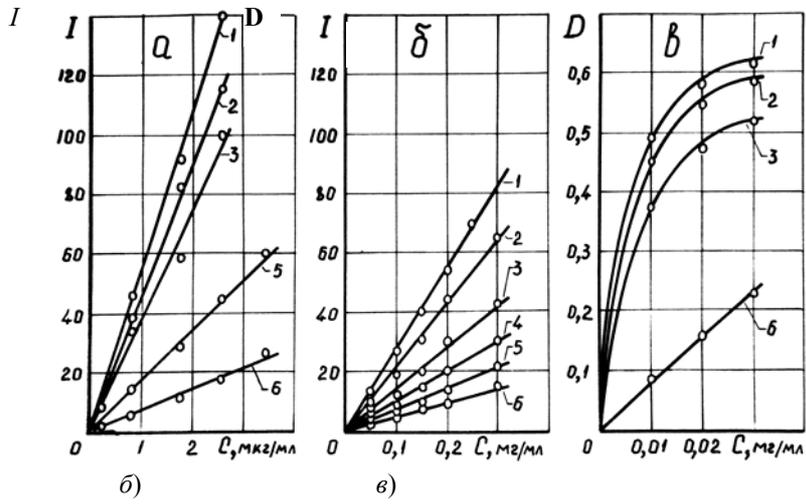
\* А – растворы кадмия в присутствии катионов Al, Fe, Zn, Pb, Sn, Si, As, Sb, Na по 0,5 г/л каждого, В – растворы кадмия в присутствии тех же катионов по 1,0 г/л.

### 6.7. Повышение чувствительности определения элементов пламенно-фотометрическими методами при использовании предварительного подогрева камеры распылителя и корпуса горелки

Из формулы (1.2) для интенсивности излучения атомов и формулы (1.4) для интенсивности излучения, прошедшего поглощающую ячейку следует, что величина аналитического сигнала будет определяться как температурой атомизатора (пламя), так и количеством атомов, поступающих в него. Оба эти фактора можно регулировать, используя предварительный нагрев камеры распылителя и корпуса горелки.

Исследования показали, что увеличение температуры нагрева корпусов горелки и распылителя приводит к увеличению чувствительности определения натрия и стронция по их спектрам излучения меди, серебра, цинка и кадмия по спектрам поглощения (рис. 6.17, а – е). Так повышение температуры до 200 °С ведет к увеличению чувствительности определения стронция и натрия в 8 – 10 раз, меди в 5 – 8 раз (табл. 6.22, рис. 6.17). Чувствительность определения серебра, цинка и кадмия при подогреве до 150 °С возросла в 6,6; 5,0 и 8,0 раз, соответственно.

I

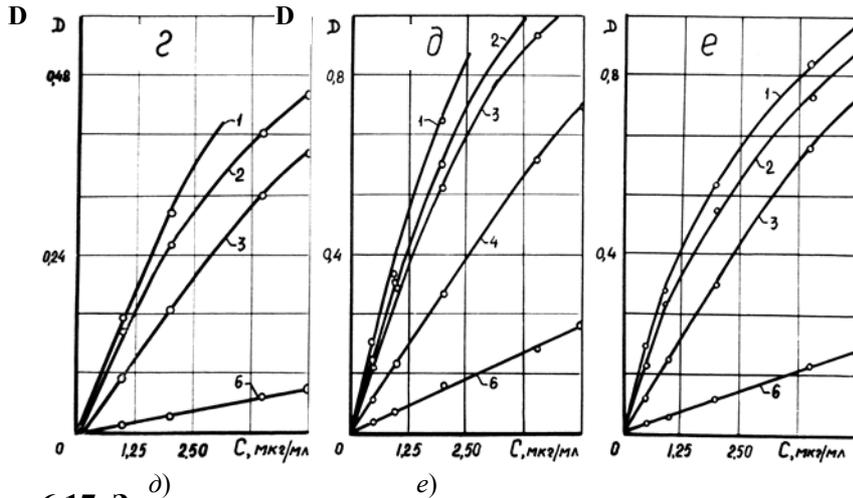


a)

б)

в)

D



г)

д)

е)

**Рис. 6.17. Зависимость интенсивности излучения атомов натрия и стронция и оптической плотности атомов меди, серебра, цинка и кадмия от концентрации их в анализируемом растворе при различной температуре нагрева камеры распылителя и корпуса горелки:**  
 I – температура нагрева 200 °С; 2 – 150 °С; 3 – 100 °С; 4 – 75 °С; 5 – 50 °С;  
 б – 18 °С; а – раствор содержащий натрий; б – стронций; в – медь;  
 г – серебро; д – цинк; е – кадмий

**6.22. Чувствительность и точность пламенно-фотометрических методов определения элементов в водных растворах при использовании предварительного подогрева камеры распылителя и корпуса горелки**

Элемент	Степень нагрева	Чувствительность		Среднее квадратичное отклонение		Относительное стандартное отклонение, %
		абсолютная, $\times 10^{-7}$ г	относительная, $\times 10^{-4}$ %	концентрации $\times 10^{-7}$ %	сигнала $\times 10^{-3}$ дел	
Медь	20	1,80	0,45	16,50	4,00	3,60
	150	0,44	0,11	3,00	12,50	2,70
Серебро	20	2,00	0,50	32,00	1,30	6,40
	150	0,30	0,075	0 1,700	3,00	2,30
Цинк	20	0,60	0,15		3,00	4,00
	150	0,12	0,03	6,000 0,140	1,60	0,47
Кадмий	20	0,48	0,12		3,60	4,02
	150	0,05	0,014	4,800 0,120	6,30	0,90
Натрий	20	0,026	0,004		4,50	3,86
	200	0,003	4 0,000	0,170 0,010	6,50	2,24
Стронций	20	22,30	5		4,70	4,21
	200	3,02	4,30 0,52	183,0 7,300	6,00	1,40

Подогрев способствует сообщению дополнительной энергии аэрозолю растворов. При этом температура пламени возрастает примерно на 100 ... 150 °С, что в соответствии с формулой (1.2) дает увеличение интенсивности излучения примерно в 1,8 – 2,4 раза. В действительности она значительно выше. Такое увеличение может быть объяснено не только изменениями температуры, но и изменением характера поступления атомов определяемого элемента в пламя.

Кроме того, при атомно-абсорбционных определениях существенную роль играет не энергия, способствующая возбуждению атомов, а количество свободных атомов в пламени. При изменении температуры пламени на 100 ... 150 °С это количество практически не изменится, если поступление элемента с раствором будет постоянным.

Экспериментальное определение расхода растворов и поступления элементов в пламя показало, что при использовании подогрева до 150 ... 200 °С, поступление растворов меди и серебра увеличилось в среднем в 8 раз, цинка и кадмия – в 5 – 7 раз (табл. 6.23).

**6.23. Изменение расхода растворов, содержащих натрий, стронций, медь, серебро и кадмий при использовании подогрева камеры распылителя и корпуса горелки**

Элемент	Концентрация элемента, мкг/мл	Поступление раствора в пламя, мл/мин до 200 °С		Изменение расхода растворов
		без подогрева	с подогревом	
Натрий	0,0	0,102	0,290	+2,8
	2,6	0,088	0,283	+3,2
	25,0	0,082	0,275	+3,4
	100,0	0,130	0,290	+2,2
Стронций	0,0	0,100	0,295	+2,8
	50,0	0,096	0,278	+2,9
	100,0	0,120	0,372	+3,1
	150,0	0,125	0,400	+3,2
Медь	0,0	0,200	1,630	+8,2
	10,0	0,200	1,620	+8,1
	20,0	0,180	1,560	+8,6
	30,0	0,130	1,540	+11,8
Серебро	0,0	0,350	2,25	+7,9
	1,0	0,330	2,28	+7,6
	5,0	0,350	2,18	+7,7
	10,0	0,324	2,22	+7,2
Цинк	0,0	0,264	2,20	+5,8
	2,0	0,250	2,12	+5,3
	5,0	0,260	2,14	+5,6
	10,0	0,245	2,04	+5,0
Кадмий	0,0	0,352	2,21	+7,85
	2,0	0,350	2,16	+7,65
	5,0	0,380	2,04	+8,15
	10,0	0,345	2,06	+7,20

Из табл. 6.23 видно, что изменение расхода растворов при атомно-абсорбционных измерениях находится в хорошем соответствии с данными изменения чувствительности.

Изучение уравнения баланса энергий при эмиссионном определении натрия и стронция в первом приближении показало, что в отсутствии предварительного подогрева на нагревание растворителя при расходе 0,1 мл/мин (табл. 6.23) до температуры испарения от последнего отбирается около 500 Дж и 21 600 Дж на нагревание газов смеси пропан-бутан-воздух. При использовании предварительного подогрева до 150 °С поступление раствора увеличивается до 0,3 мл/мин. Энергия пламени, расходуемая при этом на нагрев газов и паров растворителя от 150 °С до температуры пламени, составляет примерно 21 000 Дж. Сравнение изменения энергии пламени без использования предварительного подогрева и с применением подогрева камер распылителя и горелки показывает, что в последнем случае возможно увеличение температуры пламени пропан-бутан-воздух на 100 ... 150 °С\*, что и определяет дополнительное увеличение чувствительности определения натрия и стронция.

Основные характеристики применяемого метода, полученные в результате анализа водных растворов солей названных элементов, представлены в табл. 6.22. Видно, что при использовании подогрева возрастает чувствительность анализа, а также его точность и воспроизводимость.

Так, относительное стандартное отклонение при анализе водных растворов натрия уменьшилось в 2,45 раза; стронция в 2,32; меди в 1,35; серебра в 2,8; цинка в 8,5 и кадмия в 4,5 раза. При этом чувствительность атомно-абсорбционного определения меди составила

0,11 мкг/мл, серебра – 0,07 мкг/мл, цинка – 0,03 мкг/мл и кадмия – 0,014 мкг/мл. Чувствительность эмиссионного определения натрия составила  $5 \cdot 10^{-4}$  мкг/мл и стронция – 0,53 мкг/мл.

Таким образом, из процессов, протекающих в пламени, при использовании подогрева исключаются такие как: испарение растворителя из частиц аэрозоля и частичное испарение соли с их поверхности. Температура пламени при этом увеличивается на 100 ... 150 °С и значительно стабилизируется. Увели-

чение поступления раствора, его дисперсности и рост температуры пламени, являются основными факторами в увеличении чувствительности и точности обоих пламенно-фотометрических методов [6].

\*Этот вывод справедлив для высокопроизводительных распылительных камер. В противном случае возможно снижение температуры пламени.

### 6.8. Интегрирование аналитического сигнала как способ повышения чувствительности и точности эмиссионной пламенной фотометрии

Активно применяемые в практике современного спектрального анализа пламенные фотометры или спектрофотометры в качестве регистратора излучения используют фотосопротивления, фотоэлементы или фотоумножители, что в совокупности с усилителями тока позволяет изменять в широких пределах шкалу регистрируемого (с помощью штатного стрелочного или пишущего прибора) сигнала. Последнее позволяет значительно увеличить угол наклона градуировочных графиков, повысить чувствительность определения элементов. Однако, с пропорциональным расширением шкалы прибора пропорционально растет и абсолютная ошибка измерения. Этот факт ограничивает использование пропорционального усиления сигнала, особенно, на пределах его обнаружения. В то же время известно [73, 16], что в радиотехнике при регистрации малых сигналов на фоне сильных шумов широко используется линейная операция интегрирования смеси полезного сигнала и шума.

Рассмотрим целесообразность применения этого метода для анализа вещества эмиссионными спектральными методами.

Пусть линия анализируемого элемента имеет интенсивность, зависящую от времени  $t$

$$I(t) = AI_0(t) + I_{\Phi}(t), \quad (6.12)$$

где  $I_{\Phi}(t)$  – флуктуации фона или просто фон источника атомизации анализируемого вещества и возбуждения определяемых атомов;  $I_0(t)$  – форма полезного сигнала, являющаяся в нашем случае постоянной величиной, т.е.  $I_0(t) = I = \text{const}$ ;  $A$  – его амплитуда, которая в результате нестабильности источника поступления анализируемых атомов и физико-химических процессов, принимает случайные значения. Таким образом, получаем

$$I(t) = AI_0 + I_{\Phi}(t). \quad (6.13)$$

Примем, что эта величина есть сигнал на выходе фотоумножителя, преобразующего световую энергию (интенсивность излучения анализируемых атомов) в электрическую, и, что в значение  $I_{\Phi}(t)$  входят его собственные флуктуации.

Этот сигнал после прохождения интегратора в течение  $t$  примет значение:

$$\int_0^t I(t)dt = \int_0^t AI_0 dt + \int_0^t I_{\Phi}(t) dt = A \int_0^t I_0 dt + \int_0^t I_{\Phi}(t) dt. \quad (6.14)$$

Введем (с учетом преобразования световой энергии в электрическую) обозначения

$$U(t) = \int_0^t I(t)dt; \quad U_0(t) = \int_0^t I_0 dt; \quad U_{\Phi}(t) = \int_0^t I_{\Phi}(t) dt$$

тогда формула (6.14) примет вид

$$U(t) = AU_0(t) + U_{\Phi}(t). \quad (6.15)$$

Покажем, что погрешность измерений, определяемая в конечном счете величиной отношения полезного сигнала к шуму, зависит от времени интегрирования сигнала.

Найдем отношение сигнала к шуму по мощности, которое определяется как

$$Q = D_0/D_{\Phi}, \quad (6.16)$$

где  $D_0$  – дисперсия полезной части сигнала;  $D_\Phi$  – дисперсия фона.

Полезный сигнал  $AU_0(t)$  представляет собой случайную величину  $A$ , умноженную на вполне определенную  $U_0(t)$ , а поэтому, согласно правилу умножения случайной величины на число [54], дисперсия полезной части сигнала определяется равенством

$$D_0 = D_A [U_0(t)]^2 = D_A I_0^2 t^2, \quad (6.17)$$

где  $D_A$  – дисперсия случайной величины  $A$ .

Предположим, что фон  $I_\Phi(t)$  представляет собой белый шум с интенсивностью  $\nu$ , тогда на выходе интегратора фоновая часть сигнала  $U_\Phi(t)$  будет выражаться функцией бесконечно большого числа бесконечно малых некоррелированных случайных величин  $I_{\Phi,i}(t)$  и, значит, дисперсия фо-

на  $U_\Phi(t) = \int_0^t I_\Phi(t) dt$  будет равна

$$D_\Phi = \int_0^t \nu dt = \nu t. \quad (6.18)$$

Учитывая (6.16), (6.17) и (6.18) для определения отношения сигнала к шуму в случае использования операции интегрирования, получим выражение

$$Q = \frac{D_0}{D_\Phi} = \frac{D_A I_0^2 t^2}{\nu t} = \frac{D_A I_0^2}{\nu} t. \quad (6.19)$$

Таким образом, это отношение является пропорциональным времени интегрирования сигнала. Можно показать, что никаким другим линейным преобразованием невозможно получить большее отношение сигнала к шуму [54].

Покажем также, что интегрирование позволяет одновременно с расширением шкалы увеличить чувствительность определения элементов.

Пусть, для простоты, сигнал на входе интегратора имеет вид:

$$I(t) = I_0 + I_\Phi(t), \quad (6.20)$$

где  $I_\Phi(t)$  с достаточной степенью точности можно представить как:

$$I_\Phi(t) = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i \sin \omega_i t, \quad (6.21)$$

где  $a_0$  – постоянная составляющая помех;  $a_i$  – амплитуда колебаний каждой  $i$ -й переменной составляющей;  $\omega_i$  – частота ее колебания.

Интегрируя (6.20) с учетом (6.21) от "0" до "t" с, получаем

$$U(t) = It = I_0 t + a_0 t + \sum_{i=1}^n \frac{a_i}{\omega_i} \cos \omega_i t \quad (6.22)$$

откуда

$$I_0(t) = It - a_0 t - \sum_{i=1}^n \frac{a_i}{\omega_i} \cos \omega_i t. \quad (6.23)$$

Это и есть формула для определения интенсивности излучения элемента при интегрировании сигнала, состоящая из двух частей: регистрируемого сигнала и ошибки его измерения. Из (6.23) видим, что интегрирование позволяет расширять шкалу измерения полезного сигнала при одновременном уменьшении ошибки переменной составляющей – последнее слагаемое в выражении (6.23).

Согласно критерию  $2\sigma$ , чувствительность метода эмиссионной спектроскопии определяется величиной

$$[c] = \frac{2\sigma C}{N}, \quad (6.24)$$

где  $C$  – концентрация анализируемого элемента в пробе;  $N$  – значение ее регистрируемой величины;  $\sigma$  – среднеквадратичная ошибка переменной величины. Значение величины регистрируемого сигнала для нашего случая

$$N = U_0(t) = I_0 t.$$

Среднеквадратичная ошибка переменной величины (шума), выраженная через дисперсию, имеет вид:

$$\sigma = \sqrt{D_\Phi} = \sqrt{vt}.$$

С учетом последних замечаний формула (6.24) примет вид

$$[c] = \frac{2\sigma C}{N} = \frac{2\sqrt{vt}}{I_0 t} C = 2 \frac{C}{I_0} \sqrt{\frac{1}{t}}. \quad (6.25)$$

Анализ формулы показывает, что линейное интегрирование сигнала позволяет увеличить чувствительность определения элементов пропорционально корню квадратному из времени интегрирования, что и было получено экспериментально (рис. 6.18). Данное положение соответствует выводам математической статистики, так как интегрирование аналогично усреднению результатов нескольких измерений, когда

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma_{x_i}}{\sqrt{n}}, \quad (6.26)$$

где  $\sigma_{\bar{x}}$  – средняя квадратичная ошибка  $n$  независимых измерений;  
 $\sigma_{x_i}$  – ошибка единичного измерения.

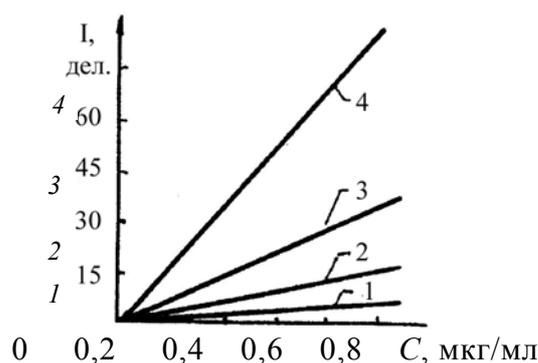
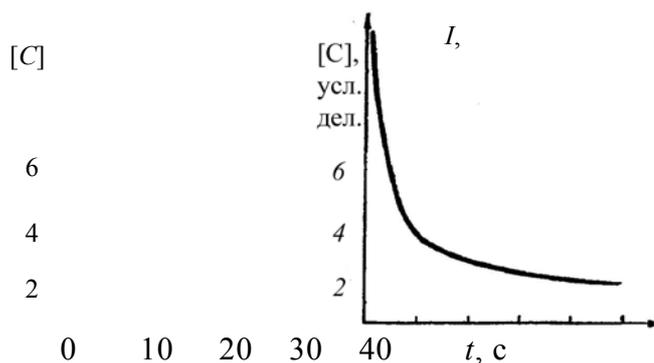


Рис. 6.18. Зависимость относительной чувствительности от времени интегрирования сигнала

Рис. 6.19. Зависимость угла наклона градуировочных графиков от времени интегрирования сигнала:

1 – 5 с; 2 – 10 с; 3 – 20 с; 4 – 50 с

Таким образом, линейное интегрирование позволяет увеличить отношение сигнал – шум, расширить шкалу измерения сигнала и одновременно уменьшить ошибку, вызванную переменной составляющей, что приводит к резкому увеличению чувствительности и улучшению точности эмиссионного анализа.

Рассмотренный принцип регистрации излучения атомов в виде временной диаграммы представлен на рис. 6.20. При отсутствии анализируемой пробы в зоне пламени производится интег-

рирование фонового сигнала (рис. 6.20, а – б). Затем, при введении анализируемого вещества в зону атомизации, интегрируется полученный сигнал на выходе фотоумножителя (рис. 6.20, в – з).

При этом, если необходимо получить на регистрирующем приборе интегратора величину полезного сигнала, сигнал фона компенсируется сразу после операции б (рис. 6.21), что показано на рис. 6.20, д. Полезный сигнал можно получить и в том случае, если после интегрирования фона в течение  $(t_2 - t_1)$  с

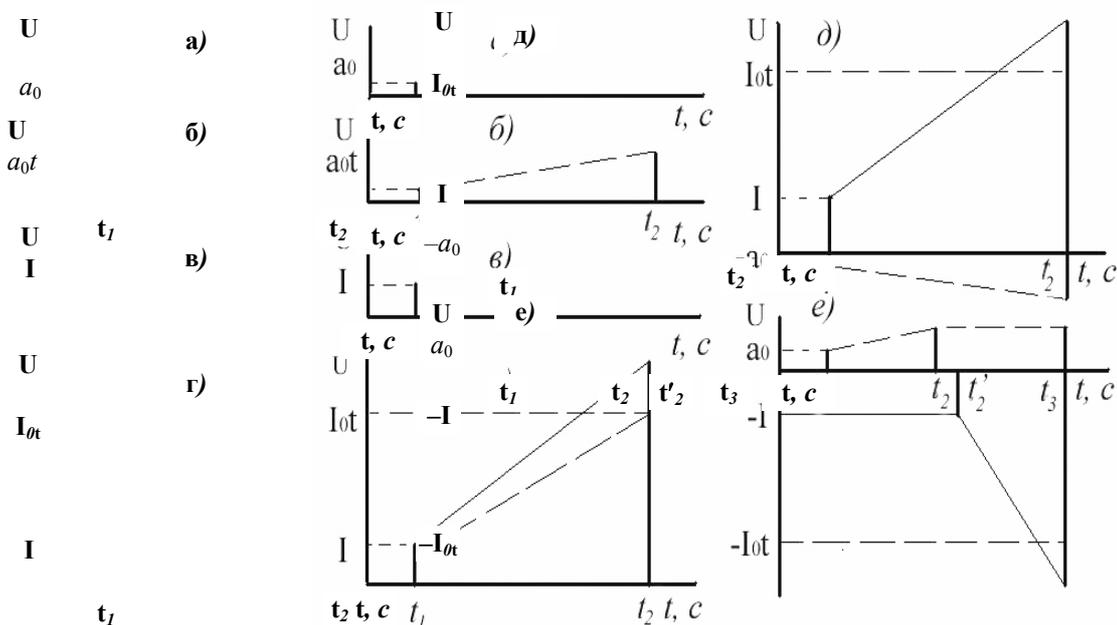


Рис. 6.20. Выделение полезного сигнала путем интегрирования регистрируемого излучения при эмиссионном методе анализа (временная диаграмма)

ввести раствор и продолжать интегрирование сигнала в течение  $(t_3 - t'_2) = (t_2 - t_1)$  с, предварительно изменив знак (операция инвертирования) входного напряжения на интеграторе.

Блок-схема, позволяющая осуществить принцип накопления полезного сигнала для эмиссионной пламенной фотометрии, показана на рис. 6.22. Схема проста и воспроизведение ее не представляет труда при помощи любой [3] аналоговой вычислительной машины, а исследовав и подобрав оптимальные условия работы, ее возможно собрать в виде приставки к тому или иному серийно выпускаемому пламенному фотометру или спектрофотометру.

Сравнение результатов измерения излучения атомами элементов при использовании штатной для прибора регистрации сигнала (стрелочного прибора – Ст. пр.) и интегратора показало, что при увеличении времени интегрирования до 10, 20 и 50 с тангенс угла наклона графиков увеличивается, например, для натрия в 3,50 раз; 4,75 и 15,50 раз соответственно (рис. 6.19). Соответственно изменяется и чувствительность определения элементов (табл. 6.24).

#### 6.24. Чувствительность и точность определения элементов в чистых растворах в зависимости от времени интегрирования сигнала

Элемент	Время $t$ , с	Чувствительность	Среднее квадратичное отклонение	Относительное стандар

		абсолютная, $m \cdot 10^{-7}$ , г	относительная, $[c] \cdot 10^{-4}$ , %	концентрации, $\sigma \cdot 10^{-7}$ , %	сигнала, $\sigma \cdot 10^{-3}$ , %	дартное отклонение
Медь	Ст.пр	1,80	0,45	16,50	4,00	0,036
	.	0,64	0,16	8,90	24,00	0,056
	10	0,21	0,05	1,70	33,00	0,034
	20	0,07	0,02	0,24	32,50	0,012
	50					
Серебро	Ст.пр	2,00	0,50	32,00	1,30	0,064
	.	0,42	0,10	7,00	6,80	0,072
	10	0,18	0,047	2,40	11,00	0,051
	20	0,05	0,014	0,80	42,00	0,060
	50					

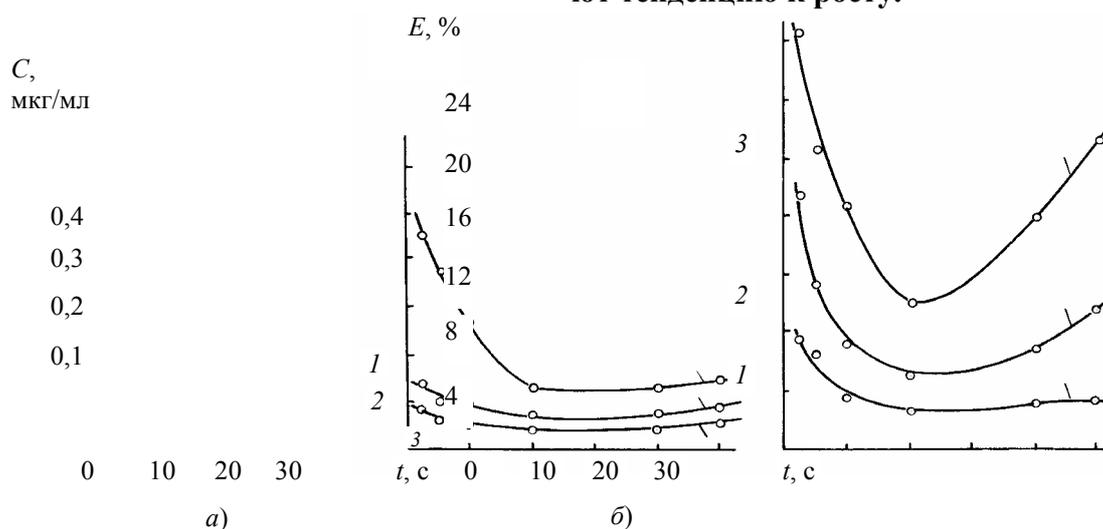
Продолжение табл. 6.24

Элемент	Время $t$ , с	Чувствительность		Среднее квадратичное отклонение		Относительное стандартное отклонение
		абсолютная, $m \cdot 10^{-7}$ , г	относительная, $[c] \cdot 10^{-4}$ , %	концентрации, $\sigma \cdot 10^{-7}$ , %	сигнала, $\sigma \cdot 10^{-3}$ , %	

Цинк	Ст. пр			6,00	3,00	0,040
	.	0,60	0,150	1,00	10,00	0,033
	10	0,13	0,030	0,27	9,00	0,016
	20	0,07	0,017	0,21	41,50	0,029
	50	0,03	0,007			
Кадмий	Ст. пр			4,80	3,60	0,040
	.	0,48	0,120	1,20	11,20	0,034
	10	0,14	0,035	0,30	15,00	0,022
	20	0,06	0,014	0,14	38,50	0,024
	50	0,02	0,006			
Цезий	Ст. пр			166,0	3,80	0,032
	.	2,10	5,18	0	18,00	0,028
	10	0,56	1,40	39,20	24,00	0,029
	20	0,42	1,30	37,70	47,00	0,034
	50	0,36	0,95	32,30		

Из таблицы видно, что средняя квадратичная ошибка регистрируемой величины сигнала с увеличением времени интегрирования возрастает (особенно при больших значениях времени). Этот факт связан с наложением систематической ошибки, обусловленной электронными устройствами.

Если при проведении анализа ориентироваться не на рост чувствительности, а на точность измерений, то она достигает наилучшего значения при времени интегрирования аналитического сигнала равном 20 с. Это видно из приведенной в качестве примера регистрации излучения атомов лития в пламени пропан-бутан-воздух (рис. 6.21, а). При времени интегрирования меньше и больше 20 с как средняя квадратичная и относительная ошибки, так и предел обнаружения имеют тенденцию к росту.



**Рис. 6.21. Влияние времени интегрирования сигнала на характеристики определения лития:**  
*a* – предел обнаружения; *б* – относительная ошибка определения.  
 Содержание лития в растворе: 1 – 5,0; 2 – 1,0; 3 – 0,5 мкг/мл

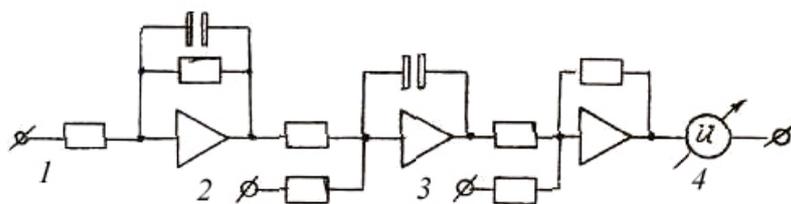


Рис. 6.22. Блок-схема для интегрирования сигнала при эмиссионном методе анализа:

1 – вход сигнала; 2 – компенсация фона при одновременной регистрации сигнала; 3 – компенсация фона после регистрации сигнала; 4 – выход на регистрирующий прибор ( $I = I_0 t$ ).

Однако, как и соответствует вышеизложенной теории, чувствительность определения элементов в пламени увеличивалась примерно на один порядок в изученном интервале времени.

Например, при определении меди абсолютная чувствительность составила  $1,8 \cdot 10^{-7}$  г с коэффициентом вариации 3,6 % при регистрации сигнала штатным устройством и  $0,07 \cdot 10^{-7}$  г и 1,2 % при интегрировании сигнала в течение 50 с. Аналогично имеем при штатной

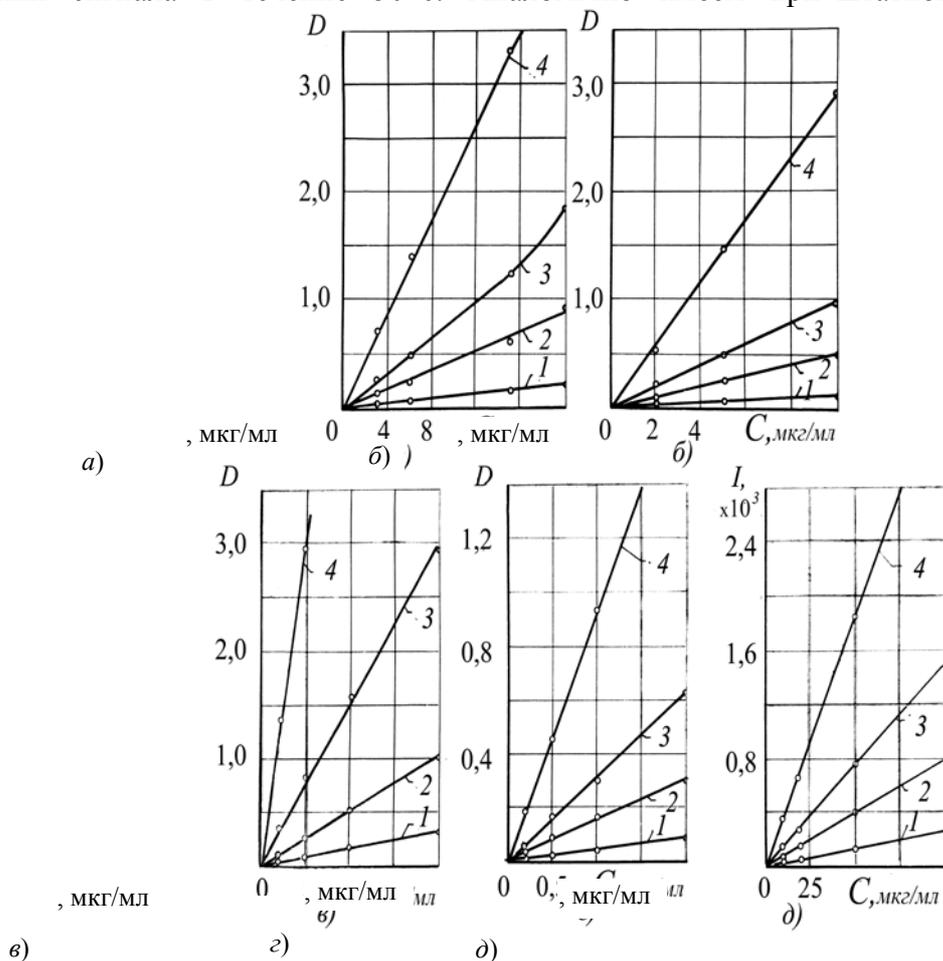


Рис. 6.23. Зависимость оптической плотности атомов меди, серебра, цинка, кадмия и интенсивности излучения атомов цезия от времени интегрирования аналитического сигнала:

**a** – растворы содержащие Cu; **б** – Ag; **в** – Zn; **г** – Cd; **д** – Cs;  
**1** – запись на потенциометр; время интегрирования: **2** – 10 с;  
**3** – 20 с; **4** – 50 с

регистрации и определении серебра  $2,0 \cdot 10^{-7}$  г и 6,4%; цинка  $0,6 \cdot 10^{-7}$  г и 4,0%; кадмия  $0,48 \cdot 10^{-7}$  г и 4,02%; цезия  $2,0 \cdot 10^{-7}$  г и 3,2 %, при использовании метода интегрирования и времени накопления сигнала равном 50 с для серебра  $0,05 \cdot 10^{-7}$  г и 6,0%; цинка  $0,03 \cdot 10^{-7}$  г и 2,9%; кадмия  $0,02 \cdot 10^{-7}$  г и 2,4 % и цезия  $0,36 \cdot 10^{-7}$  г и 3,4 % соответственно. Характер изменения гра-

дуировочных графиков при различном времени интегрирования аналитического сигнала показан на рис. 6.23.

Таким образом, приведенные экспериментальные данные подтверждают целесообразность применения предложенного метода в аналитической практике.

### 6.9. Интегрирование аналитического сигнала как способ повышения чувствительности и точности атомно-абсорбционной пламенной фотометрии

По аналогии с эмиссионной пламенной фотометрией (п. 6.8) можно получить значительное увеличение чувствительности и точности метода атомно-абсорбционной фотометрии. Однако непосредственное интегрирование сигнала по формуле, предложенной для регистрации интенсивности излучения, в этом случае увеличения чувствительности не даст, так как величина оптической плотности  $D$  определяется логарифмом отношения сигналов, соответствующих интенсивности фона  $- I_{\phi}$  и аналитической линии  $- I_{\lambda}$  и время интегрирования исключается, что видно из выражения:

$$D = \lg \frac{I_{\phi}}{I_{\lambda}} = \lg \frac{(I_{0,\phi} + a_0)t + \int_0^t \sum_{i=1}^n a_i \sin w_i t dt}{(I_{0,\lambda} + b_0)t + \int_0^t \sum_{i=1}^n b_i \sin w_i t dt},$$

где при увеличении времени интегрирования последние слагаемые стремятся к нулю. Для решения поставленной задачи необходимо интегрировать величину оптической плотности. При этом на вход интегратора должна поступать разность сигналов  $\lg I_0 - \lg I = D$ . При наличии флуктуаций в источнике света, пламени и регистрирующих приборах оптическую плотность можно представить в виде

$$D = D_0 + D_{\text{пер}}, \quad (6.27)$$

где  $D_{\text{пер}} = A_0 + \sum_{i=1}^n A_i \sin w_i t$ . С учетом последнего имеем

$$D = D_0 + A_0 + \sum_{i=1}^n A_i \sin w_i t. \quad (6.28)$$

После интегрирования в течение времени  $t$  получим

$$\int_0^t D dt = \int_0^t D_0 dt + \int_0^t A_0 dt + \int_0^t \sum_{i=1}^n A_i \sin w_i t dt.$$

Откуда:

$$Dt = D_0 t + A_0 t + \int_0^t \sum_{i=1}^n A_i \sin w_i t dt. \quad (6.29)$$

Выражение (6.29) показывает, что при увеличении времени интегрирования переменная составляющая стремится к своему минимальному значению  $A_0 t$ , ибо  $\int_0^t \sum_{i=1}^n A_i \sin w_i t dt \rightarrow 0$ , одновременно

величина оптической плотности растет пропорционально времени интегрирования.

Предел чувствительности атомно-абсорбционного определения можно значительно уменьшить, применяя способ интегрирования оптической плотности.

Обычно, в качестве предельной оптической плотности принимается величина, равная удвоенной ошибке измерения малых оптических плотностей

$$D_{\min} = 2\Delta D. \quad (6.30)$$

Определим  $D_{\min}$  с учетом влияния флуктуаций и времени интегрирования. Для этого продифференцируем выражение

$$D = \lg \frac{I_{\Phi}}{I_{\Pi}},$$

где  $I_{\Phi} = I_{0,\Phi} + a_0 + \sum_{i=1}^n a_i \sin w_i t$  – величина интенсивности излучения падающего на поглощающую ячейку;

$I_{\Pi} = I_{0,\Pi} + b_0 + \sum_{i=1}^n b_i \sin w_i t$  – величина интенсивности излучения, прошедшего через поглощающую ячейку и учитывающая флуктуации, вызванные неоднородностью состава пробы.

$$\begin{aligned} D_{\min} = 2\Delta D = 2D' &= 2 \left( \lg \frac{I_{\Phi}}{I_{\Pi}} \right)' = 2 \frac{I_{\Pi}}{I_{\Phi}} \left( \frac{I_{\Phi}}{I_{\Pi}} \right)' = \\ &= 2 \frac{I_{\Pi}}{I_{\Phi}} \left( \frac{I_{\Phi}' I_{\Pi} + I_{\Phi} I_{\Pi}'}{I_{\Pi}^2} \right) = 2 \left( \frac{I_{\Phi}' I_{\Pi} + I_{\Phi} I_{\Pi}'}{I_{\Phi} I_{\Pi}} \right) = 2 \left( \frac{I_{\Phi}'}{I_{\Phi}} + \frac{I_{\Pi}'}{I_{\Pi}} \right) = \\ &= 2 \left[ \frac{(I_{0,\Phi} + a_0 + \sum_{i=1}^n a_i \sin w_i t)'}{I_{0,\Phi} + a_0 + \sum_{i=1}^n a_i \sin w_i t} + \frac{(I_{0,\Pi} + b_0 + \sum_{i=1}^n b_i \sin w_i t)'}{I_{0,\Pi} + b_0 + \sum_{i=1}^n b_i \sin w_i t} \right] = \\ &= 2 \left[ \frac{\sum_{i=1}^n a_i w_i \cos w_i t}{I_{0,\Phi} + a_0 + \sum_{i=1}^n a_i \sin w_i t} + \frac{\sum_{i=1}^n b_i w_i \cos w_i t}{I_{0,\Pi} + b_0 + \sum_{i=1}^n b_i \sin w_i t} \right]. \quad (6.31) \end{aligned}$$

)

При увеличении времени интегрирования эта сумма стремится к нулю.

**Таким образом, регистрируемая предельная оптическая плотность может быть весьма малой величиной. Ограничение будет накладывать только разумность выбора промежутка времени интегрирования.**

При малом содержании пробы в растворе флуктуации фона и анализируемого раствора практически одинаковы, и в формуле (6.31) два слагаемых можно заменить на одно. Тогда

$$D_{\min} = 2\Delta D = \frac{4 \sum_{i=1}^n a_i w_i \cos w_i t}{I_{0,\Phi} + \sum_{i=1}^n a_i \sin w_i t}. \quad (6.32)$$

**Регистрация спектров по предлагаемому принципу осуществляется следующим образом. После предварительного усиления входного сигнала  $I_{0,\Phi}$  производится его логарифмирование, затем полученное значение  $\lg I_{0,\Phi}$  интегрируется в течение времени  $t = t_2 - t_1$  (рис. 6.24, а). Дальнейшие операции при регистрации излучений, проходящих через поглощающую ячейку (пламя) с анализируемым веществом, можно осуществить двумя способами.**

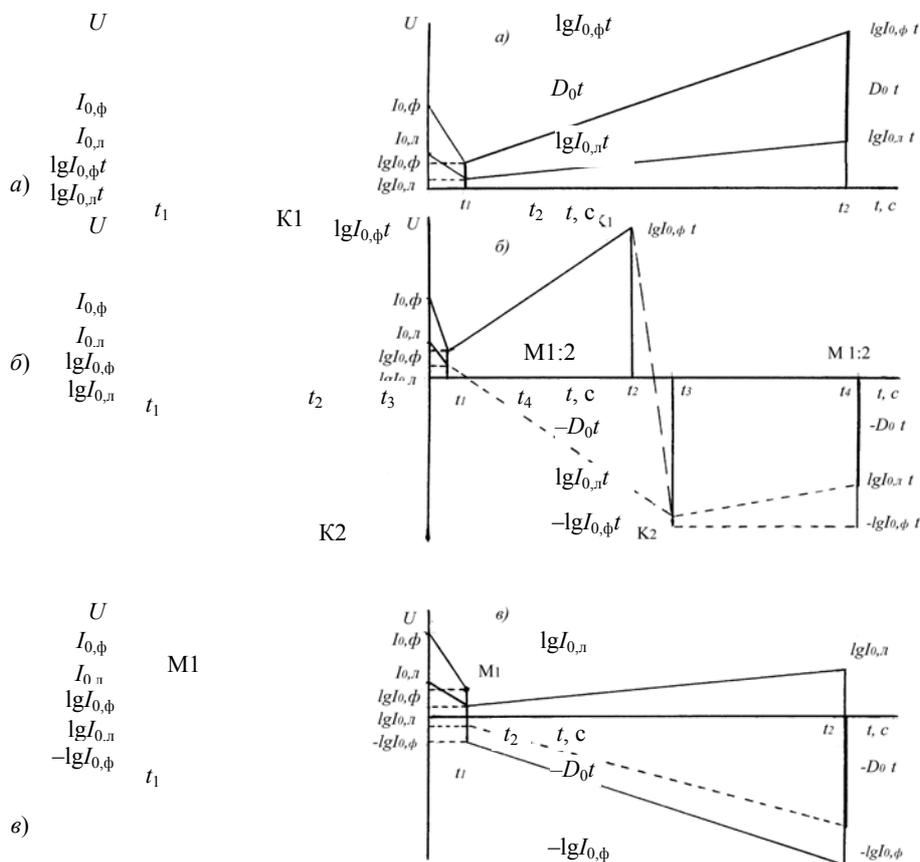


Рис. 6.24. Выделение полезного сигнала путем интегрирования аналитических сигналов при атомно-абсорбционном методе (временная диаграмма)

1. Значение  $\lg I_{0,\phi}t$  компенсируется подачей потенциала противоположного знака на вход 3 регистрирующей схемы рис. 6.25 (точка К1 на рис. 6.24, б). Изменяется полярность регистрирующего прибора, сбрасывается накопленный сигнал, при этом прибор показывает компенсирующее напряжение (точка К2). Анализируемое вещество в виде раствора вводится в пламя, излучение  $I_{0,\lambda}$ , пройденное через него регистрируется фотоумножителем и после предварительного усиления и логарифмирования интегрируется в течение  $t_4 - t_3 = t_2 - t_1$  с. Величина  $\lg I_{0,\lambda}t$  складывается с компенсирующим напряжением  $-\lg I_{0,\phi}t$ , и регистрирующий прибор сразу показывает оптическую плотность, кратную времени интегрирования (рис. 6.24, б). Поскольку полярность прибора перед этим была изменена, то

$$D = -(-\lg I_{0,\phi}t + \lg I_{0,\lambda}t) = \lg I_{0,\phi}t - \lg I_{0,\lambda}t = \lg \frac{I_{0,\phi}}{I_{0,\lambda}}t = D_0t. \quad (6.33)$$

2. Значение  $\lg I_{0,\phi}$  компенсируется подачей потенциала противоположного знака на вход 2 схемы рис. 64 (точка М1, рис. 6.24, в). Излучение, прошедшее через анализируемое вещество, после логарифмирования интегрируется одновременно с компенсирующим напряжением. Так как компенсирующее напряжение, равное  $-\lg I_{0,\phi}$ , по абсолютному значению больше сигнала  $\lg I_{0,\lambda}$ , то перед снятием показания с регистрирующего прибора необходимо поменять его полярность. Оптическая плотность при этом будет равна

$$D = -(-\lg I_{0,\phi} + \lg I_{0,\lambda})t = (\lg I_{0,\phi} - \lg I_{0,\lambda})t = \lg \frac{I_{0,\phi}}{I_{0,\lambda}}t = D_0t. \quad (6.34)$$

Из временной диаграммы видно, что величина  $D$ , определяемая по первому способу, равна величине оптической плотности, определяемой по второму способу (рис. 6.24, б, в). Кроме того, из рис. 6.24, а, видно, что значение оптической плотности, регистрируемой без применения метода накопления (интегрирования) полезного сигнала, меньше чем при использовании последнего.

Блок-схема, поясняющая принцип интегрирования сигнала при атомно-абсорбционной пламенной фотометрии и показанная на рис. 6.25, достаточно проста и ее воспроизведение не представляет труда при помощи аналоговой вычислительной машины любого типа. Исследовав и подобрав оптимальные условия работы схемы, ее можно собрать в виде приставки к спектрофотометру.

На рис. 6.26 приводятся графики зависимости оптической плотности нескольких элементов от времени интегрирования полезного сигнала.

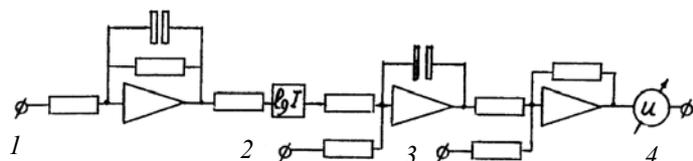


Рис. 6.25. Блок-схема для интегрирования сигнала при атомно-абсорбционном методе:

1 – вход сигнала; 2 – компенсация  $\lg I_{0,\phi}$  при регистрации сигнала;  
3 – компенсация  $\lg I_{0,\phi}t$  перед регистрацией сигнала; 4 – регистрирующий прибор ( $D = D_0t$ )

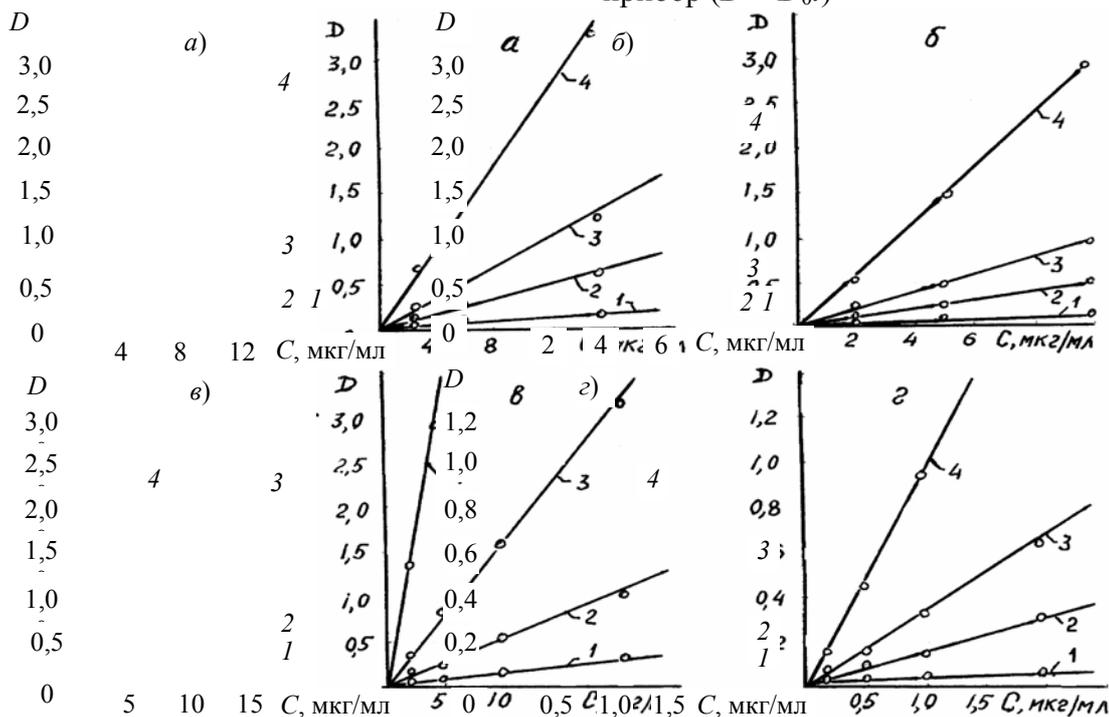


Рис. 6.26. Зависимость оптической плотности атомов меди, серебра, цинка и кадмия от времени интегрирования аналитического сигнала:

а – растворы, содержащие Cu; б – Ag; в – Zn; г – Cd; 1 – регистрация штатным прибором; время интегрирования: 2 – 10 с; 3 – 20 с; 4 – 50 с

Применялась схема (рис. 6.24, в), с предварительной компенсацией логарифма излучения, прошедшего через пламя до введения в него раствора анализируемого элемента.

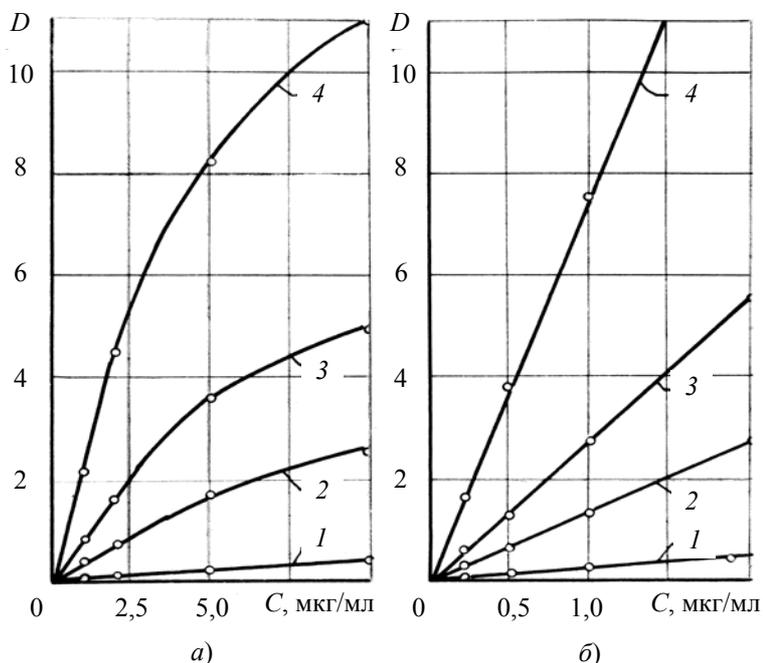
Сравнение результатов измерения оптической плотности с помощью стандартного прибора к спектрофотометру и предлагаемого метода показало, что при увеличении времени интегрирования до 10, 20 и 50 с тангенс угла наклона графиков увеличивается в 4,25; 8,80 и 24,2 раза для меди; в 4,75; 10,5 и 35,2 – для серебра; в 4,6; 8,4 и 21,1 – для цинка и в 4,0; 7,85; 18,4 раза для кадмия, соответственно.

Увеличение времени интегрирования приводит к некоторому увеличению средней квадратичной ошибки измерений, обусловленной систематической погрешностью, присущей электронной схеме. Однако точность (коэффициент вариации) при интегрировании сигнала остается всегда выше, чем при использовании штатной системы регистрации сигнала. Чувствительность определения названных элементов в чистых растворах при времени интегрирования равном 50 с не хуже  $10^{-7}$  %.

### 6.10. Одновременное использование предварительного подогрева и метода интегрирования аналитического сигнала при определении металлов в чистых растворах

Анализ полученных результатов при использовании метода интегрирования в атомно-абсорбционной пламенной фотометрии показывает, что градуировочные графики являются линейными для достаточно большого интервала времени интегрирования.

В то же время, при использовании предварительного подогрева камеры распылителя и корпуса горелки линейность графиков сохраняется в небольшой области достаточно малых концентраций. Поэтому, при анализе растворов с малой концентрацией изучаемых элементов, метод интегрирования сигнала применялся одновременно с использованием предварительного подогрева. Хорошей иллюстрацией полученного результата является рис. 6.27. Из него видно, что угол наклона градуировочного графика при определении оптической плотности атомов серебра увеличился в 38,8, 85,0 и 215 раз при интегрировании сигнала в течение 10, 20 и 50 с, соответственно, и предварительном нагреве камер до 150 °С. В качестве сравнения была взята оптическая плотность, полученная при регистрации сигнала на записывающем потенциометре без использования подогрева. Для кадмия при аналогичных условиях получено увеличение угла наклона графиков в 41,0, 78,0 и 200 раз. Результаты анализа растворов, содержащих медь, серебро, цинк и кадмий приведены в табл. 6.25. Из табл. 6,25 видно, что относительная чувствительность всех элементов в водных растворах составляет  $10^{-7} \dots 10^{-6} \%$ . В весовых единицах на единицу объема раствора при времени интегрирования, равном 20 с, это будет составлять для меди – 0,012 мкг/мл, серебра – 0,006 мкг/мл, цинка – 0,004 мкг/мл и кадмия – 0,0015 мкг/мл. При времени интегрирования, равном 50 с: 0,0046 мкг/мл, 0,0023 мкг/мл, 0,0017 мкг/мл и 0,0006 мкг/мл для меди, серебра, цинка и кадмия, соответственно. Правильность рассчитанного предела чувствительности проверялась путем анализа растворов, мало различающихся по концентрации и с концентрацией, близкой к пределу чувствительности.



**Рис. 6.27. Влияние степени нагрева и времени интегрирования на величину оптической плотности атомов серебра (а) и кадмия (б):**  
 1 – регистрация сигнала на пишущем потенциометре; время интегрирования: 2 – 10 с; 3 – 20 с; 4 – 50 с. Температура нагрева 150 °С

Например, для растворов с концентрацией серебра 1,00 мкг/мл, 1,02 мкг/мл и 1,04 мкг/мл получены оптические плотности, которые в пересчете на 1 % поглощения

( $D_{\min} = 0,005$ ) дают чувствительность, равную 0,006 мкг/мл, 0,002 мкг/мл и 0,0007 мкг/мл при интегрировании в течение 10, 20 и 50 с.

При анализе раствора с концентрацией 0,001 мкг/мл серебра среднее значение оптической плотности оказалось в 2,5 раза больше средней квадратичной ошибки, что удовлетворяет критерию  $2\sigma$ .

Поэтому можно считать, что предел относительной чувствительности определения серебра при одновременном использовании предварительного подогрева камер распылителя и горелки и интегрировании аналитического сигнала в течение 50 с будет не хуже 0,001 мкг/мл или  $10^{-7}\%$ .

### 6.25 Чувствительность и точность определения элементов

**в чистых растворах при одновременном использовании предварительного нагрева камеры распылителя и корпуса горелки до 150 °С и интегрировании сигнала**

Элемент	Время $t$ , с	Чувствительность (предел обнаружения)		Среднее квадратичное отклонение		Относительное стандартное отклонение
		Абсолютная, $\text{м} \cdot 10^{-7}$ , г	Относительная, $[\text{с}] \cdot 10^{-4}$ , %	Концентрации, $\text{г} \cdot 10^{-7}$ , %	Сигнала, $\text{г} \cdot 10^{-3}$ , %	
Медь	Ст.п	1,800	0,450	16,50	4,0	0,036
	р.	0,092	0,023	0,50	53,0	0,023
	10	0,048	0,012	0,20	78,0	0,018
	20	0,018	0,005	0,10	215,0	0,021
	50					
Серебро	Ст.п	2,000	0,500	32,00	1,2	0,064
	р.	0,052	0,013	0,20	14,0	0,018
	10	0,024	0,006	0,04	12,0	0,007
	20	0,009	0,002	0,05	105,0	0,024
	50	0,600	0,150	6,00	3,0	0,040
Цинк	Ст.п	0,026	0,007	0,06	14,0	0,009
	р.	0,015	0,004	0,03	21,0	5
	10	0,007	0,0017	0,02	69,0	0,008
	20	0,480	0,120	4,800	3,6	0,012
	50	0,012	0,003	0,040	50,5	0
Кадмий	Ст.п	0,006	0,0015	0,013	61,0	0,041
	р.	0,002	0,0006	0,007	220,0	0,014
	10					0,009
	20					0,012
	50					

### 6.11. Изучение влияния кислот и катионов на результаты анализа при использовании предварительного подогрева и принципа интегрирования сигнала

Как показали вышеприведенные исследования, подогрев камеры распылителя и корпуса горелки при пламенно-фотометрических анализах способствует повышению чувствительности определения элементов в чистых растворах, то же отмечается и в [47, 69 – 72]. Однако,

в указанных работах не рассматривается влияние подогрева на результаты анализа кислотосодержащих растворов. Поэтому была сделана попытка изучить влияние подогрева на атомно-абсорбционное определение меди, серебра, цинка и кадмия в кислотосодержащих растворах.

Изучение температурной зависимости оптической плотности названных элементов показало, что оптическая плотность быстрее всего увеличивается при росте температуры до 150 °С, при дальнейшем увеличении температуры рост оптической плотности снижается.

Установлено, что при подогреве присутствие азотной и соляной кислот оказывает меньшее мешающее действие на определение меди, чем в отсутствие подогрева (рис. 6.10, *д, е*; табл. 6.26)

Влияние серной и фосфорной кислот, напротив, проявляется более ярко. Так, при увеличении температуры нагрева распылительной системы до 150 °С, оптическая плотность снижается на 20 % при содержании в растворе 4,0 н серной кислоты и на 48 % – фосфорной.

При введении в растворы серебра серной кислоты с концентрацией до 1,0 н ее влияние без применения подогрева практически не сказывается. Большее содержание кислоты уменьшает оптическую плотность – до 50 % при концентрации равной 4,0 н. При подогреве до 150 °С серная кислота в больших концентрациях (до 4,0 н) уменьшает абсорбцию серебра до 85 % (табл. 6.28).

Влияние азотной кислоты несколько сложнее. Увеличение  $\text{HNO}_3$  в растворе без использования подогрева приводит к монотонному уменьшению оптической плотности атомов серебра. При использовании подогрева кривая зависимости оптической плотности от концентрации кислоты в растворе имеет незначительный максимум, который при увеличении концентрации серебра смещается в сторону уменьшения концентрации кислоты.

При определении кадмия и цинка в присутствии соляной кислоты до 2,0 н заметного мешающего действия со стороны последней не отмечено. При этом применение подогрева увеличило чувствительность определения в 5 – 7 раз для кадмия и цинка, соответственно.

Серная кислота заметно влияет на определение кадмия и цинка начиная с концентрации, равной 1,0 н (табл. 6.32).

Таким образом, применение подогрева при атомно-абсорбционном определении элементов показало, что используемые в работе кислоты можно разбить на две группы – одна из них не меняет характера своего влияния на оптическую плотность элементов ( $\text{HNO}_3$  и  $\text{HCl}$ ), другая – резко уменьшает оптическую плотность исследуемых элементов ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Такое действие, по-видимому, объясняется различием в процессах испарения растворителя из частиц аэрозоля в камерах распылителя и горелки, и образованием новых соединений, по-разному смещающих равновесие диссоциации солей.

**6.26. Влияние кислот на величину оптической плотности меди при использовании подогрева распылительной системы до 150 °С и без него**

Кислота	Нагрев, °С	Концентрация Cu, мкг/мл	Оптическая плотность при концентрации кислоты, н				
			0,0	0,5	1,0	2,0	4,0
HNO <sub>3</sub>	20	10,0	0,095	0,085	0,076	0,070	0,063
		20,0	0,148	0,127	0,118	0,105	0,095
		30,0	0,204	0,164	0,145	0,136	0,121
	150	10,0	0,335	0,339	0,338	0,332	0,326
		20,0	0,414	0,411	0,415	0,410	0,415
		30,0	0,450	0,450	0,445	0,445	0,443
HCl	20	10,0	0,090	0,079	0,075	0,075	0,065
		20,0	0,143	0,127	0,114	0,112	0,103
		30,0	0,201	0,174	0,160	0,151	0,136
	150	10,0	0,385	0,365	0,371	0,352	0,341
		20,0	0,441	0,440	0,445	0,436	0,432
		30,0	0,472	0,460	0,474	0,472	0,465
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	10,0	0,094	0,085	0,081	0,076	0,057
		20,0	0,144	0,127	0,121	0,108	0,093
		30,0	0,201	0,178	0,175	0,157	0,136
	150	10,0	0,423	0,407	0,376	0,348	0,289
		20,0	0,481	0,469	0,456	0,440	0,389
		30,0	0,502	0,495	0,491	0,493	0,440
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	20	10,0	0,096	0,085	0,083	0,078	0,070
		20,0	0,149	0,140	0,138	0,134	0,121
		30,0	0,207	0,205	0,192	0,184	0,169
	150	10,0	0,417	0,348	0,304	0,255	0,166
		20,0	0,456	0,412	0,381	0,330	0,252
		30,0	0,482	0,458	0,439	0,396	0,320

**6.27. Влияние катионов\* на оптическую плотность атомов меди при одновременном использовании подогрева распылительной системы до 150 °С и интегрирования аналитического сигнала**

Концентрация меди, мкг/мл	Концентрация катионов, мг/мл	Пишущий потенциал	Время интегрирования, с		
			10	20	
3,0	0,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,244	1,162	2,01	
	2,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,253	1,051	1,58	
	2,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + А	0,218	0,897	1,87	
	2,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + В	0,243	1,013	1,89	
	2,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + В	0,253	0,72	1,75	
		0,276	1,04	1,86	
	6,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,268	0,72	1,71	
	6,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + А	0,275	1,27	2,12	
	6,0	6,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + В	0,418	1,681	3,47
			0,341	1,379	3,24
0,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + С		0,362	1,492	3,18	
		0,363	1,415	3,07	
0,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0,361	1,42	3,04	
2,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0,388	1,43	3,01	
2,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + А		0,391	1,48	3,14	
2,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + В		0,390	1,52	3,19	
15,0		2,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + В	0,901	3,81	8,12
			0,762	3,26	6,31
	6,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,780	3,45	6,74	
	6,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + А	0,765	3,28	6,52	
	6,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + В	0,766	3,05	6,08	
		0,765	3,02	6,54	
	0,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + С	0,779	3,26	6,37	
		0,824	3,49	7,68	
	0,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				
	2,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				
2,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + А					
2,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + В					
6,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					
6,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + А					
6,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + В					
0,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + С					

---

\* Сумма катионов Al, Fe, Ni, Mn, Mg, Sn, Pb, Zn, Cd  
по: А – 0,1 мг/мл каждого; В – 0,2 мг/мл каждого, С –  
по 1,0 мг/мл каждого.

---

**6.28. Влияние кислот на величину оптической плотности атомов серебра при использовании подогрева до 150 °С и без него**

Кислота	Нагрев, °С	Концентрация Ag, мкг/мл	Оптическая плотность при концентрации кислоты, н				
			0,0	0,5	1,0	2,0	4,0
HNO <sub>3</sub>	20	1,0	0,011	0,009	0,012	0,010	0,009
		2,0	0,023	0,021	0,020	0,019	0,017
		5,0	0,959	0,050	0,049	0,044	0,040
		0,0	–	–	–	–	–
	150	1,0	0,139	0,159	0,151	0,136	0,140
		2,0	0,251	0,256	0,251	0,258	0,244
		5,0	0,454	0,474	0,448	0,423	0,403
		0,0	–	0,026	0,015	0,014	0,007
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	1,0	0,014	0,011	0,012	0,012	0,009
		2,0	0,028	0,021	0,023	0,017	0,012
		5,0	0,062	0,058	0,052	0,044	0,022
		0,0	–	–	–	–	–
	150	1,0	0,107	0,061	0,039	0,024	0,008
		2,0	0,187	0,112	0,077	0,041	0,024
		5,0	0,320	0,208	0,167	0,095	0,058
		0,0	–	–	–	–	–

**6.29. Влияние катионов на оптическую плотность атомов серебра  
при одновременном использовании подогрева до 150 °С и  
интегрирования аналитического сигнала**

Концентрация серебра, мкг/мл	Концентрация катионов, мг/мл	Пишущий потенциометр	Время интегрирования, с		
			10	20	
0,1	0,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,006	0,051	0,095	
	2,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,022	0,118	0,296	
	6,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,022	0,055	0,232	
	4,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + А	0,017 0,008	0,078 0,057	0,153 0,139	
	0,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + А	0,007	0,064	0,145	
	0,2	0,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + В	0,020 0,031 0,023	0,109 0,136 0,106	0,240 0,312 0,211
0,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					
2,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0,022	0,115	0,162	
6,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0,016	0,138	0,263	
		0,011	0,088	0,198	
4,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + А		0,047	0,244	0,530	
0,5	0,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + А	0,066 0,065	0,308 0,220	0,627 0,493	
	0,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + В	0,039	0,189	0,392	
		0,038	0,187	0,402	
	0,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,024	0,131	0,311	
	1,0	2,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			
		6,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,092 0,110	0,462 0,531	1,015 1,133
4,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + А		0,094	0,473	0,862	
0,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + А		0,058 0,067	0,288 0,344	0,524 0,722	
0,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + В		0,044	0,257	0,508	
0,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 2,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 6,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					
4,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + А					
0,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + А					
0,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + В					

\* Сумма катионов Fe, Ni, Al, Cu, Pb, Ca, Na, Cd, Zn по: А – 0,5 мг/мл каждого; В – 1,0 мг/мл каждого.

**6.30. Влияние катионов\* на оптическую плотность атомов цинка при одновременном использовании подогрева до 150 °С и интегрирования аналитического сигнала**

Концентрация цинка, мкг/мл	Концентрация катионов*, мг/м	Пишущий потенциал	Время интегрирования, с	
			20	50
1,0	0,0	0,174	0,93	2,17
	0,5*	0,215	1,63	3,97
	1,0*	0,223	1,96	4,63
2,0	0,0	0,278	2,12	5,16
	0,5	0,281	1,67	4,02
	1,0	0,293	2,24	5,33
5,0	0,0	0,576	4,51	10,51
	0,5	0,501	3,42	8,38
	1,0	0,542	4,32	10,08
10,0	0,0	0,963	8,27	—
	0,5	0,882	7,48	—
	1,0	0,867	7,31	—
20,0	0,0	1,576	14,62	—
	0,5	1,332	11,72	—
	1,0	1,308	12,17	—
0,0	0,5	—	0,334	0,570
	1,0	—	0,135	0,215

\* Сумма катионов Al, Fe, Ni, Mn, Mg, Sn, Pb, As, Sb, Cu по 0,5 мг/мл и 1,0 мг/мл каждого.

Влияние V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на определение меди видно из рис. 6.10 и табл. 6.27.

При отсутствии подогрева оптическая плотность атомов меди не изменяется при увеличении концентрации V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Увеличение степени нагрева до 150 °С ведет к незначительному снижению поглощения атомами меди. Такой же характер влияния V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на поглощение меди наблюдается и при использовании метода интегрирования, при этом чувствительность возрастает в 50 – 70 раз (табл. 6.27 и 6.28).

Одновременное введение в медесодержащие растворы группы катионов и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> гасит оптическую плотность меди в меньшей степени, чем только V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Элементы Al, Cd, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sn, Zn с концентрацией в растворе по 1 мг/мл каждого уменьшают оптическую плотность меди при одновременном использовании подогрева и интегрирования до 4 ... 7 % (табл. 6.27).

Присутствие 2 г/л V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в растворах серебра довольно заметно увеличивает поглощение атомов Ag и практически не влияет при больших содержаниях при использовании как метода подогрева, так и интегрирования аналитического сигнала (табл. 6.28 – 6.29). Введение группы катионов в растворы серебра снижает оптическую плотность последнего до 50 %. Этот факт, по-видимому, объясняется образованием новых труднорастворимых солей в пламени. Характер действия V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на оптическую плотность атомов цинка (табл. 6.31), по-видимому, объясняется одновременным влиянием азотной кислоты и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Первая образует в пламени окислы азота, способствующие улучшению восстановительного свойства пламени и увеличению его температуры;

**6.31. Влияние V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на оптическую плотность атомов цинка при одновременном использовании подогрева до 150 °С и интегрирования аналитического сигнала**

Концентрация цинка, мкг/мл	Концентрация V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , мг/м	Пищущий потенциометр	Время интегрирования, с		
			10	20	50
1,0	0,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,180	0,720	1,13	3,29
	1,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,300	1,148	1,87	5,29
	2,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,257	1,050	1,63	4,66
	4,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,300	1,235	1,77	5,07
	7,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,261	1,040	1,70	4,54
2,0	0,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,312	1,236	2,92	–
	1,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,423	1,676	2,75	–
	2,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,394	1,539	2,61	–
	4,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,405	1,596	2,68	–
	7,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,361	1,414	2,37	–

**6.32. Влияние кислот на величину оптической плотности атомов кадмия при использовании подогрева распылительной системы до 150 °С и без него**

Кислота	Нагрев, °С	Концентрация Cd, мкг/мл	Оптическая плотность при концентрации кислоты, н				
			0,0	0,5	1,0	2,0	4,0
HNO <sub>3</sub>	20	1,0	0,024	0,036	0,025	0,019	0,020
		2,0	0,050	0,054	0,051	0,041	0,035
		5,0	0,129	0,117	0,109	0,100	0,093
		0,0	–	–	–	–	–
	150	1,0	0,201	0,214	0,214	0,223	0,169
		2,0	0,325	0,337	0,334	0,331	0,310
		5,0	0,509	0,519	0,518	0,491	0,501
		0,0	–	0,010	0,007	0,030	0,008
H <sub>2</sub> S O <sub>4</sub>	20	1,0	0,023	0,023	0,022	0,026	0,016
		2,0	0,033	0,039	0,033	0,041	0,050
		5,0	0,083	0,075	0,069	0,067	0,024
		0,0	–	–	–	–	–
	150	1,0	0,180	0,116	0,092	0,083	0,074
		2,0	0,212	0,120	0,132	0,128	0,130
		5,0	0,369	0,282	0,234	0,187	0,171
		0,0	–	–	–	–	–

HCl	20	0,0	–	0,017	0,023	0,031	0,061
		1,0	0,028	0,026	0,032	0,035	0,022
		2,0	0,050	0,053	0,048	0,050	0,027
		5,0	0,132	0,109	0,113	0,088	0,065
		0,0	–	–	–	–	–
	150	1,0	0,243	0,237	0,296	0,337	0,277
		2,0	0,395	0,470	0,433	0,403	0,374
		5,0	0,729	0,727	0,762	0,717	0,682
		0,0	–	0,002	0,003	0,004	0,005

**6.33. Влияние катионов на оптическую плотность атомов кадмия  
в пламени при использовании подогрева распылительной системы  
до 150 °С и без него**

Концентрация катионов, мг/мл	Концентрация кадмия, мкг/мл					
	0,5		1,0		2,0	
	20 °С	150 °С	20 °С	150 °С	20 °С	150 °С
0,0 Al	0,014	0,132	0,036	0,352	0,065	0,568
2,0 Al	0,022	0,096	0,034	0,203	0,060	0,308
8,0 Al	0,016	0,063	0,032	0,123	0,057	0,189
0,0 Fe	0,018	0,167	0,038	0,311	0,066	0,487
2,0 Fe	0,018	0,096	0,036	0,168	0,063	0,280
8,0 Fe	0,023	0,064	0,032	0,099	0,054	0,146
0,0 Cu	0,014	0,160	0,035	0,268	0,063	0,517
2,0 Cu	0,018	0,100	0,034	0,164	0,063	0,289
8,0 Cu	0,016	0,063	0,035	0,096	0,063	0,182
0,0 Si	0,019	0,190	0,034	0,364	0,069	0,621
2,0 Si	0,016	0,154	0,042	0,261	0,063	0,430
8,0 Si	0,024	0,101	0,039	0,178	0,065	0,227
0,0 Zn	0,021	0,195	0,032	0,310	0,073	0,715
2,0 Zn	0,027	0,254	0,037	0,232	0,065	0,636
8,0 Zn	0,031	0,290	0,040	0,395	0,066	0,604
0,0 Sn	0,024	0,262	0,046	0,411	0,086	0,755
2,0 Sn	0,017	0,247	0,032	0,404	0,053	0,690
8,0 Sn	0,015	0,206	0,030	0,393	0,051	0,590
0,0 Pb	0,024	0,233	0,045	0,371	0,091	0,676
2,0 Pb	0,026	0,188	0,045	0,312	0,091	0,575
8,0 Pb	0,027	0,157	0,040	0,247	0,087	0,467
0,0 Sb	0,017	0,167	0,044	0,410	0,072	0,684
2,0 Sb	0,013	0,110	0,029	0,274	0,045	0,196
8,0 Sb	0,018	0,125	0,036	0,156	0,052	0,182
0,0 As	0,029	0,261	0,034	0,361	0,063	0,540
2,0 As	0,028	0,180	0,037	0,240	0,056	0,330
8,0 As	0,027	0,161	0,038	0,206	0,058	0,296

**6.34. Влияние катионов на оптическую плотность атомов кадмия при одновременном использовании подогрева распылительной системы до 150 °С и интегрирования сигнала (растворитель 2,0 н HNO<sub>3</sub>)**

Концентрация кадмия, мг/мл	Концентрация катионов, мг/мл	Пишущий потенциометр	Время интегрирования, с		
			10	20	50
0,2	0,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,097	0,323	0,570	1,560
	1,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,092	0,316	0,571	1,517
	2,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,089	0,305	0,568	1,426
	4,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,084	0,274	0,529	1,243
	7,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,074	0,255	0,443	1,050
	0,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + А	0,052	0,157	0,374	0,782
0,5		0,157	0,647	1,220	2,90
	0,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,148	0,596	1,120	2,95
	1,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,154	0,585	1,110	2,81
	2,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,137	0,526	0,990	2,55
	4,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,121	0,452	0,882	2,26
	7,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,083	0,286	0,705	1,49
1,0	0,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + А	0,258	1,337	2,79	7,36
		0,248	1,329	2,76	7,04
	0,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,230	1,230	2,62	6,43
	1,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,225	1,160	2,34	5,96
	2,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,200	1,009	2,08	5,28
	4,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,121	0,544	1,45	3,99
	7,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				
	0,0 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + А				

А – сумма катионов Al, Fe, Zn, Pb, Sn, Si, As, Sb, Na по 1,0 мг/мл каждого.

вторая способствует образованию ванадатов цинка, смещающих равновесие диссоциации в сторону образования соли. Совокупность катионов по 1,0 г/л каждого практически не влияет на определение цинка (табл. 6.30).

Влияние катионов с концентрацией до 8 мг/мл на оптическую плотность атомов кадмия при использовании подогреве показано в табл. 6.33. Видно, что наибольшее влияние оказывает Sb, при этом оптическая плотность уменьшается на 73 %. Менее всего влияют Zn, Sn, Pb.

Совокупность катионов снижает результаты определения кадмия до 50 % (табл. 6.34). Влияние  $V_2O_5$  с концентрацией от 1 мг/мл до 7 мг/мл на оптическую плотность кадмия практически не заметно при регистрации на пикущий потенциометр во время использования предварительного подогрева до 150 °С. При регистрации сигнала с помощью интегратора влияние  $V_2O_5$  наблюдается значительно заметнее за счет увеличения чувствительности определения и выражается в монотонном уменьшении абсорбции атомами Cd до 30 % (табл. 6.34).

Чувствительность определения Cu, Ag, Zn и Cd в присутствии  $V_2O_5$  при использовании обоих методов составила  $0,8 \cdot 10^{-5} \%$ ,  $7,8 \cdot 10^{-5} \%$ ,  $4,6 \cdot 10^{-5} \%$  и  $1,7 \cdot 10^{-5} \%$ , соответственно, при коэффициенте вариации 1,2, 2,4, 2,1 и 1,7 % (относительное стандартное отклонение 0,012; 0,024; 0,021 и 0,017).

## 6.12. Математическое моделирование пламенно-фотометрических процессов

### 6.12.1. Моделирование величины интенсивности излучения атомов

Известно, что интенсивность излучения атомов в пламени прямо пропорциональна общему количеству частиц аэрозоля, поступающих в пламя, и массе анализируемого вещества, испаряющегося с поверхности этих частиц в единицу времени [58, 52]

$$I = f\left(N_n \frac{dm}{dt}\right), \quad (6.35)$$

где  $N_n$  – количество частиц, поступающих в пламя;  $\frac{dm}{dt}$  – масса вещества, испаряющаяся с поверхности частиц в единицу времени. Зная расход раствора  $Q$ ,  $N_n$  можно выразить формулой

$$N_n = \frac{6K_p Q}{\pi D^3}, \quad (6.36)$$

где  $K_p$  – коэффициент, учитывающий пропускную способность камеры распылителя, а  $D$  – средний диаметр частиц аэрозоля. Интенсивность испарения вещества с поверхности одной частицы определяется из уравнения баланса энергии:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{\alpha \pi D^2}{r} \Delta T, \quad (6.37)$$

где коэффициент теплообмена  $\alpha$  при испарении капель малых размеров связан с коэффициентом теплопроводности газа  $\lambda$  соотношением

$$\alpha = \frac{2\lambda}{D}, \quad (6.38)$$

$r$  – удельная теплота парообразования жидкости,  $\Delta T = T_n - T_k$  – разность температуры пламени и капли. Таким образом, с учетом (6.38) формула (6.37) примет вид

$$\frac{dm}{dt} = \frac{2\pi\lambda D}{r} \Delta T. \quad (6.39)$$

Подставляя (6.36) и (6.39) в (6.35), получаем

$$I = f\left(K_p \frac{12Q\lambda}{rD^2} \Delta T\right) \text{ или } I = f\left(\frac{Q}{D^2}\right). \quad (6.40)$$

Количество анализируемого раствора, протекающего в единицу времени через распылитель, определялось экспериментально и расчетным путем по формуле Пуазейля, средний диаметр частиц аэрозоля подсчитывался по формуле (6.11).

Учитывая тот факт, что интенсивность излучения атомов элемента зависит не только от его концентрации  $C$  в растворе, но и от содержания в последнем кислоты  $C_k$  (см. рис. 27 – 30), равенство (6.40) можно записать в следующем виде:

$$I = f\left(\frac{Q}{D^2}, \frac{1}{\sigma}, \frac{1}{\eta}, C, C_k, k\right), \quad (6.41)$$

где  $k$  – коэффициент, зависящий от химической природы кислоты.

Найдем зависимость между относительным изменением интенсивности излучения атомов изучаемых элементов в пламени и физико-химическими параметрами растворов в виде:

$$\delta = \frac{I}{I_0} = \frac{AQC^b}{D^2\sigma^m\eta^l I_0} e^{kC_k^z}, \quad (6.42)$$

где  $A, b, m, l, k, z$  – некоторые постоянные;  $I_0$  – интенсивность излучения атомов элемента в пламени для раствора, не содержащего кислоты.

Для безкислотного раствора интенсивность излучения равна

$$I_0 = \frac{AQ_0 C_0^b}{D_0^2 \sigma_0^m \eta_0^l}. \quad (6.43)$$

Постоянные  $l$  и  $m$  определяются только физико-химическими свойствами раствора;  $b$  – учитывает самопоглощение атомов;  $k, z$  – определяют химическую природу кислоты.

Покажем, что ионизация атомов величина незначительная для пламени пропан-бутан-воздух и ею можно пренебречь. Как известно [51], константа ионизации, согласно уравнению  $Me \leftrightarrow Me^+ + e^-$ , определяется соотношением

$$K_{\text{ион}} = \frac{P_{Me^+} P_{e^-}}{P_{Me}}, \quad (6.44)$$

где  $P_{Me^+}, P_{e^-}, P_{Me}$  – парциальные давления ионов металла, электронов и атомов металла, соответственно.

Для слабоионизированного газа (паров металла) соблюдается равенство  $P_{Me^+} = P_{e^-}$ , т.е. равенство (6.44)

можно записать в виде  $K_{\text{ион}} = P_{e^-}^2 / P_{Me}$ . Принимая, что парциальное давление газа пропорционально числу частиц, можно записать

$$K_{\text{ион}} = \frac{n_e^2}{N - n_e}, \quad (6.45)$$

где  $n_e, N$  – число электронов и общее число атомов металла, соответственно.

Решая уравнение (6.45), получим

$$n_e = -\frac{K_{\text{ион}}}{2} + \sqrt{\frac{K_{\text{ион}}^2}{4} + NK_{\text{ион}}}. \quad (6.46)$$

Разделив обе части равенства на  $N$  имеем константу ионизации

$$\alpha = \frac{n_e}{N} = -\frac{K_{\text{ион}}}{2N} + \sqrt{\frac{K_{\text{ион}}}{4N^2} + \frac{K_{\text{ион}}}{N}}. \quad (6.47)$$

Для пропан-бутан-воздушного пламени с температурой  $\sim 1925$  °С, согласно формуле Саха  $K_{\text{ион}} = 5,86 \cdot 10^8$ . Число атомов (например, для натрия) можно определить из соотношения  $N = 6,2 \cdot 10^{14} \cdot C_{\text{Ме}}$  ( $C_{\text{Ме}}$  – концентрация металла, моль/л) [76].

Результаты расчета для различных концентраций натрия приведены в табл. 6.14, из которой видно, что величина степени ионизации незначительна и ею можно пренебречь.

Коэффициенты  $A, b, m, l$  в формулах (6.42) и (6.43) определяли методом наименьших квадратов [46], согласно которому

$$\sum_{i,t=1}^n (y_i - y_t)^2 = \min, \quad \frac{\partial \sum_{i,t=1}^n (y_i - y_t)}{\partial x} = 0, \quad (6.48)$$

где  $y_i, y_t$  – практическое и теоретическое значения определяемой величины. В нашем случае  $y_i = I_0, y_t = I$ . После интегрирования (6.43) и взятия частных производных по всем переменным, получим систему из четырех уравнений с четырьмя неизвестными:

$$\begin{aligned} n \ln A + b \sum \ln C - m \sum \ln \sigma_0 - l \sum \ln \eta_0 &= \sum \ln I_0 - \sum \ln Q_0 + 2 \sum \ln D_0, \\ \ln A \sum \ln C + b \sum \ln^2 C - m \sum \ln \sigma_0 \cdot \ln C - l \sum \ln \eta_0 \cdot \ln C &= \\ &= \sum (\ln I_0 - \ln Q_0 + 2 \ln D_0) \ln C, \\ \ln A \sum \ln \sigma_0 + b \sum \ln C \cdot \ln \sigma_0 - m \sum \ln^2 \sigma_0 - l \sum \ln \eta_0 \cdot \ln \sigma_0 &= \\ &= \sum (\ln I_0 - \ln Q_0 + 2 \ln D_0) \ln \sigma_0, \\ \ln A \sum \ln \eta_0 + b \sum \ln C \ln \eta_0 - m \sum \ln \sigma_0 \ln \eta_0 - l \sum \ln^2 \eta_0 &= \\ &= \sum (\ln I_0 - \ln Q_0 + 2 \ln D_0) \ln \eta_0. \end{aligned} \quad (6.49)$$

Решение системы уравнений на ЭВМ дало для параметров:

$A = 5,81 \cdot 10^6$ ;  $b = 0,74$ ;  $m = 0,2$ ;  $l = 0,5$ . Для упрощения уравнения (6.42) введем обозначение

$$L = \frac{\delta I_0 D^2 \sigma^{0,2} \eta^{0,5}}{5,81 \cdot 10^6 Q C^{0,74}} \quad (6.50)$$

тогда уравнение (6.42) примет вид  $L = e^{kC_k^z}$  прологарифмировав которое получим  $\ln L = kC_k^z$ . Вторичное логарифмирование последнего выражения дает  $\ln \ln L = \ln k + z \ln C_k$ . Составив систему уравнений

$$\begin{aligned} n \ln k + z \sum \ln C_k &= \sum \ln \ln L; \\ \ln k \sum \ln C_k + z \sum \ln^2 C_k &= \sum (\ln \ln L) \ln C_k. \end{aligned} \quad (6.51)$$

находим  $k_1 = -0,25$  для азотной кислоты;  $k_2 = -0,197$  для соляной,  $k_3 = -0,052$  и  $k_4 = -0,048$  для фосфорной и серной кислот, соответственно; величина  $z = 0,333$  для всех кислот.

Таким образом, формула для расчета степени гашения излучения атомов натрия в пламени различными кислотами буде иметь вид

$$\delta = \frac{5,81 \cdot 10^6 Q C^{0,74}}{I_0 D^2 \eta^{0,5} \sigma^{0,2}} e^{kC_k^{0,33}}. \quad (6.52)$$

Из табл. 19 видно, что средняя относительная ошибка расхождения данных, полученных экспериментальным и расчетным способами по уравнению (6.52) не превышает 5 %.

6.12.2. Моделирование величины оптической плотности атомов исследуемых элементов в пламени

В соответствии с законом Бугера – Ламберта – Бера, интенсивность излучения пучка света, прошедшего через поглощающий слой, как было показано выше, равна  $I = I_0 e^{-k_\nu N l}$ . Откуда оптическая плотность  $D = k_\nu N l$ . Для данной длины волны и определенных условий атомизации пробы значения  $k_\nu$  и  $l$  приблизительно постоянны, поэтому задача определения оптической плотности сводится к вычислению числа атомов анализируемого элемента  $N$ , находящихся в пламени. Это число функционально можно представить в виде

$$N = f\left(n \frac{dm}{dt}\right), \quad (6.53)$$

где  $n$  – определяется свойствами распылительной камеры  $k_p$ , расходом раствора  $Q$  и средним диаметром частиц аэрозоля, т.е.  $n = k_p \frac{6Q}{\pi d^3}$ . Рассуждения, аналогичные выше приведенным, позволяют переписать формулу (6.53) в виде

$$N = f\left(Q, \frac{1}{d^2}, \frac{1}{\sigma}, \frac{1}{\eta}, C, C_k\right), \quad (6.54)$$

а изменение оптической плотности атомов анализируемого элемента как

$$\delta = \frac{D}{D_0} = \frac{AQC^b}{d^2 \sigma^m \eta^l D_0} e^{kC_k^z}. \quad (6.55)$$

Применяя метод наименьших квадратов к выражению (6.55), получим систему уравнений для определения параметров  $A, b, m, l$  в случае отсутствия кислоты в растворе

$$\begin{aligned} n \ln A + b \sum \ln C - m \sum \ln \sigma_0 - l \sum \ln \eta_0 &= \sum \ln D_0 d_0^2 / Q_0; \quad (6.56) \\ \ln A \sum \ln C + b \sum \ln^2 C - m \sum \ln \sigma_0 \ln C - l \sum \ln \eta_0 \ln C &= \sum \ln \frac{D_0 d_0^2}{Q} \ln C; \\ \ln A \sum \ln \sigma_0 + b \sum \ln C \ln \sigma_0 - m \sum \ln^2 \sigma_0 - l \sum \ln \eta_0 \ln \sigma_0 &= \sum \ln \frac{D_0 d_0^2}{Q_0} \ln \sigma_0; \\ \ln A \sum \ln \eta_0 + b \sum \ln C \ln \eta_0 - m \sum \ln \sigma_0 \ln \eta_0 - l \sum \ln^2 \eta_0 &= \sum \ln \frac{D_0 d_0^2}{Q} \ln \eta_0. \end{aligned}$$

Решение данной системы уравнений на ЭВМ дало значения для коэффициентов  $A = 5,87 \cdot 10^6$ ,  $b = 0,76$ ,  $m = 0,48$ ,  $l = 0,22$ . Подставив значения коэффициентов в формулу (6.55) и введя обозначение

$$L = \frac{\delta D_0 d^2 \sigma^m \eta^l}{AQC^b} \quad (6.57)$$

имеем  $L = e^{kC_k^z}$ . (6.58)

Дважды прологарифмируя формулу (6.58), получим

$$\ln \ln L = \ln k + z \ln C_k \quad (6.59)$$

далее, используя метод наименьших квадратов и решая систему из двух линейных уравнений с двумя неизвестными  $k$  и  $z$

$$n \ln k + z \sum \ln C_k = \ln \ln L,$$

$$\ln k \sum \ln C_k + z \sum \ln^2 C_k = \sum (\ln \ln L) \ln C_k \quad (6.60)$$

получаем для азотной кислоты  $z = 0,35$ ,  $k_1 = -0,24$ ; для соляной кислоты  $z = 0,35$ ,  $k_2 = -0,2$ ; серной –  $z = 0,35$ ,  $k_3 = -0,05$  и фосфорной  $z = 0,35$ ,  $k_4 = -0,056$ .

Подставив значения  $A$ ,  $b$ ,  $m$ ,  $l$ ,  $z$ ,  $k$  в формулу (6.55) получаем выражение, позволяющее по известным физико-химическим параметрам растворов определять оптическую плотность атомов изучаемых элементов в пламени.

Для проверки полученных результатов были приготовлены контрольные растворы, данные по исследованию которых приведены в табл. 6.16. Из таблицы видно, что расчетное и экспериментальное определение мешающего действия кислот при определении элементов по их атомно-абсорбционным пламенным спектрам находятся в хорошем соответствии.

Полученные результаты по изучению влияния кислот на результаты эмиссионной и атомно-абсорбционной пламенной фотометрии позволяют предположить, что сделан очередной шаг в изучении сложных процессов, протекающих в пламени.

### 6.13. Зависимость чувствительности методов пламенной атомной спектроскопии от выбора схемы регистрации аналитического сигнала

Чувствительность и точность спектрального анализа существенно зависит не только от условий его проведения, качества применяемой схемы регистрации аналитического сигнала, но и от структурного вида этой схемы. В разделе 6.1 описывались инструментальные способы повышения чувствительности и точности методов пламенной спектроскопии. В данном предлагается обоснование влияния некоторых видов схем на величину этих параметров (обычной, типовой с линейным усилителем и интегральной схемы регистрации сигнала [7]).

Пусть на вход регистрирующей схемы поступает сигнал и шум. Примем, что шум приведен к его входу и общая интенсивность шумов равна  $I_{ш}$ . Примем также, что входной сигнал представляет собой идеальный прямоугольный импульс, длительность которого может быть достаточно велика, а все флуктуации сигнала по амплитуде, вызванные неравномерностью подачи пробы в пламя, колебаниями излучения источника возбуждения и т.д., отнесем к шумам. Если начинать измерения в момент времени больше  $t_0$ , а заканчивать их в момент времени меньше  $t_1$ , то величина полезного сигнала будет постоянной во времени и независимой от него. Обозначим величину полезного сигнала через  $I_c$ .

Величина сигнала на выходе регистрирующей схемы может быть записана в виде

$$I = k(\omega)(I_c + I_{ш}), \quad (6.61)$$

где  $k(\omega)$  – передаточная характеристика. Эта величина представляет собой стационарную случайную функцию, каноническое разложение которой записывается как

$$I = M_I + \sum (y_i \sin \omega_i t + z_i \cos \omega_i t), \quad (6.62)$$

где  $M_I$  – математическое ожидание функции  $I$ ;  $y_i$  и  $z_i$  – случайные центрированные величины. Легко видеть, что первое слагаемое

$$M_I = k(I_c + M_{I_{ш}}), \quad (6.63)$$

где  $M_{I_{ш}}$  – математическое ожидание амплитуды фона (шумов).

**Второе слагаемое в формуле (6.62) характеризует собой величину погрешности измерения сигнала. Проинтегрируем (6.62)**

$$\int_0^t I dt = M_I t + \sum_{i=1}^{\infty} \left( -\frac{y_i}{\omega_i} \cos \omega_i t + \frac{z_i}{\omega_i} \sin \omega_i t \right). \quad (6.64)$$

Поделим обе части выражения (6.64) на время  $t$  и перепишем его относительно  $M_I$

$$M_I = \frac{1}{t} \int_0^t Idt + \frac{1}{t} \sum_{i=1}^{\infty} \left( \frac{y_i}{\omega_i} \cos \omega_i t + \frac{z_i}{\omega_i} \sin \omega_i t \right). \quad (6.65)$$

Из (6.65) видно, что интегрирование сигнала приводит к уменьшению второго слагаемого формулы (6.62), характеризующего погрешность, в  $t$  раз. Кроме того, каждое слагаемое уменьшается в  $\omega_i$  раз. Следовательно, интегрирование сигнала ведет к уменьшению ошибки измерения сигнала, и можно говорить о целесообразности применения интегрирующих схем.

Оценим, какую степень увеличения чувствительности можно получить при замене обычной штатной, с линейным усилением схемы регистрации сигнала, на интегрирующую. Очевидно, что качество схемы можно оценить по значению дисперсии шумов на ее выходе, которые можно подсчитать по формуле

$$D = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} S(\omega) |k(\omega)|^2 d\omega, \quad (6.66)$$

где  $S(\omega)$  – спектральное распределение шумов на выходе приемника;  $|k(\omega)|$  – модуль передаточной характеристики схемы регистрации.

В случае обычной схемы регистрации  $k(\omega)$  представляет собой пропорциональное звено с передаточной характеристикой

$$k(\omega) = k. \quad (6.67)$$

Спектральный состав шумов на выходе схемы

$$S(\omega) = A/(a^2 + \omega^2). \quad (6.68)$$

Подставив (6.67) и (6.68) в (6.66), получим

$$D_{\text{пр}} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{Ak^2}{a^2 + \omega^2} d\omega \quad (6.69)$$

или окончательно

$$D_{\text{пр}} = \frac{Ak^2}{2a}. \quad (6.70)$$

В случае применения интегрирующей схемы регистрации аналитического сигнала

$$|k(\omega)| = 1/\sqrt{T^2\omega^2 + \alpha^2} \quad (6.71)$$

величина дисперсии шумов на выходе будет представлена как

$$D_{\text{ин}} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} T^2 \frac{A d\omega}{(\omega^2 + \beta^2)(a^2 + \omega^2)}; \quad (6.72)$$

$$D_{\text{ин}} = A/2aT\alpha(a + \beta). \quad (6.73)$$

Соотношение дисперсии шумов для этих двух схем регистрации

$$\delta^2 = \frac{D_{\text{пр}}}{D_{\text{ин}}} = k^2 T(a + \beta)\alpha. \quad (6.74)$$

Однако полученное соотношение не учитывает зависимости коэффициента усиления от частоты входного сигнала. Принимая характеристику усилителя идеальной, мы приходим к получению завышенного результата соотношения дисперсии шумов.

Рассмотрим, как изменит вычисляемую величину шумов на выходе регистрирующей схемы учет зависимости коэффициента усиления от частоты входного сигнала, которую можно выразить как

$$|k(\omega)| = k / \sqrt{T_0^2 \omega^2 + 1}. \quad (6.75)$$

**Подставляя (6.68) и (6.75) в (6.66), получим**

$$D_{\text{пр}} = \frac{Ak^2}{2\pi T_0^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{(a^2 + \omega^2)(\omega^2 + \gamma^2)}, \quad (6.76)$$

где  $\gamma = 1/T_0$ .

Интегрируя (6.76), получаем значение дисперсии шумов на выходе схемы регистрации в виде

$$D_{\text{пр}} = Ak^2 / 2aT_0(a + \gamma). \quad (6.77)$$

Из формулы (6.77) следует, что чем больше полоса пропускания, тем больше значение дисперсии шумов на выходе пропорциональной обычной схемы регистрации. Если  $T_0 = 0$ , то (6.77) станет эквивалентной формуле (6.70), т.е. значению дисперсии для схемы с обычной полосой пропускания.

Для интегрирующей схемы регистрации модуль передаточной характеристики с учетом зависимости коэффициента усиления от частоты можно записать в виде

$$|k(\omega)| = 1 / \sqrt{(T_0^2 \omega^2 + 1)(T^2 \omega^2 + \alpha^2)}. \quad (6.78)$$

Подставляя (6.78) и (6.68) в (6.66) и взяв интеграл, получаем выражение для дисперсии шумов на выходе схемы в виде

$$D_{\text{ин}} = \frac{A}{2T_0^2 T^2} \frac{a^3(\gamma - \beta) - a(\gamma^3 - \beta^3) + \beta\gamma(\gamma^2 - \beta^2)}{\alpha\beta\gamma(a^2 - \gamma^2)(a^2 - \beta^2)(\gamma^2 - \beta^2)}. \quad (6.79)$$

Учитывая, что  $\beta$  и  $\gamma$  много меньше  $a$ , имеем

$$D_{\text{ин}} = \frac{A}{2a^2\alpha(T + \alpha T_0)}, \quad (6.80)$$

а соотношение дисперсий для рассматриваемых схем регистрации запишется следующим образом

$$\delta^2 = \frac{D_{\text{пр}}}{D_{\text{ин}}} = \frac{k^2 a(T + \alpha T_0)\alpha}{aT_0 + 1}. \quad (6.81)$$

Увеличение чувствительности регистрирующей схемы будет равно корню квадратному из соотношения дисперсий шумов.

Экспериментально было показано [8], что для схемы регистрации с полосой пропускания 150 Гц замена обычной схемы регистрации на интегрирующую позволяет получить увеличение чувствительности анализа методами пламенной спектроскопии более чем на порядок.

Так, при определении элементов по их атомным спектрам поглощения на приборе С-302 при использовании штатной схемы регистрации с линейным усилителем (с выходом на стрелочный прибор или самописец) абсолютная чувствительность определения меди равна  $1,80 \cdot 10^{-7}$  г с коэффициентом вариации 3,6 %; кадмия –  $0,48 \cdot 10^{-7}$  г и 4 % соответственно, а при исполь-

зовании интегрирующей схемы (время интегрирования сигнала равно 50 с) абсолютная чувствительность определения меди стала равной  $0,07 \cdot 10^{-7}$  г с коэффициентом вариации 1,2 %, для кадмия соответственно  $0,02 \cdot 10^{-7}$  г и 2,4 %.

Эти экспериментальные данные согласуются с вышеприведенными теоретическими выкладками.

#### **6.14. Применение интегрирования аналитического сигнала в атомно-абсорбционном спектрофотометре С-302**

Атомно-абсорбционный спектрофотометр С-302 предназначен для определения широкого круга элементов в жидких пробах атомно-абсорбционным и эмиссионным методами. Прибор построен по блочно-модульному принципу и позволяет определять содержание элементов на уровне  $10^{-3} \dots 10^{-6}$  %. Атомизация проб производится в пламенах: пропан-бутан-воздух, ацетилен-воздух, закись азота-ацетилен.

Абсорбционные и эмиссионные сигналы регистрируются микроамперметром М2000 измерительного блока или электронным автоматическим потенциометром КСП-4 с временем пробега всей шкалы 1 с. Для регистрации слабых сигналов используется пропорциональное расширение шкалы регистрирующего прибора, однако, как правило, при этом пропорционально растет и уровень шумов. Это ограничивает использование метода пропорционального усиления сигнала, особенно на пределе его обнаружения.

Ранее было показано (разд. 6.8 – 6.9), что включение в схему регистрации пламенного спектрометра интегрирующих устройств позволяет увеличить отношение сигнал/шум, улучшить воспроизводимость и пределы обнаружения элементов. Различные типы интеграторов могут быть легко реализованы на блоках аналоговых вычислительных машин. Отношение сигнал/шум, определяющее воспроизводимость и предел обнаружения, пропорционально возрастает с увеличением времени интегрирования. В то же время при значительном времени интегрирования, составляющем десятки секунд, интеграторы, выполненные на основе аналоговых элементов, сами становятся источниками дополнительных ошибок, так как обычная относительная погрешность выполнения операции интегрирования на блоках аналоговых вычислительных машин составляет 1 ... 2 % [20]. Точность выполнения операции интегрирования, реализуемая на элементах цифровой техники, существенно выше и погрешность не превышает 0,15 ... 0,30 %.

Было предложено ввести в схему регистрации атомно-абсорбционного спектрофотометра С-302 цифровой интегратор, выполненный на базе вольтметра типа В2-23. В цифровой интегрирующий вольтметр внесены изменения с целью увеличения времени интегрирования до 10 с. Выбранный интервал времени интегрирования (см. рис. 6.21) обеспечивает минимальное относительное стандартное отклонение.

Введение в схему регистрации цифрового интегрирующего вольтметра В2-23 или другого аналогичного прибора позволяет преобразовать сигнал абсорбции или эмиссии в единицы концентрации и провести усреднение сигнала абсорбции или эмиссии в течение калиброванных промежутков времени.

Для работы с преобразованием сигнала абсорбции или эмиссии в единицы концентрации необходимо вход 1 – 100 цифрового интегрирующего вольтметра подсоединить к клеммам стандартного выхода

0 ... 10 мВ, расположенным на задней панели измерительного блока с надписью "Запись". Там же находится ручка резистора R6, с помощью которой осуществляется изменение уровня выходного сигнала, регистрируемого цифровым прибором.

Рассмотрим последовательность подготовки атомно-абсорбционного спектрофотометра С-302 к работе в режиме прямого отсчета концентраций определяемых элементов в жидких пробах. Необходимым условием для такого преобразования является линейная связь между величиной сигнала абсорбции или эмиссии и концентрацией определяемого элемента в пробе. Это обеспечивается выбором линейного участка градуировочного графика. Через 20 ... 30 мин после включения прибора и при режимах работы всех его элементов, указанных для данной конкретной методики анализа, в атомизатор вводится холодной раствор и ручками 5, 6 измерительного блока устанавливается "0" цифрового вольтметра. После этого в атомизатор вводится стандарт, согласованный по составу с рассматриваемыми пробами. Концентрация определяемого элемента в калибровочном растворе соответствует линейному участку градуировочного графика. С помощью резистора R6 по индикационному табло цифрового вольтметра устанавливается значение, соответствующее концентрации определяемого элемента в стандарте. Например, если концентрация кобальта в калибровочном растворе составляет 10 мкг/мл, то на индикационном

табло цифрового вольтметра мы должны получить цифру 10 или 100. Если теперь вводить в атомизатор пробы с неизвестным содержанием определяемого элемента, то по индикационному табло цифрового вольтметра будем снимать показания в единицах концентрации. Число значащих цифр при этом зависит от тщательности приготовления калибровочного раствора, выбора разрядности цифрового вольтметра и промежутка времени, в течение которого происходит усреднение сигнала абсорбции или эмиссии.

Таким образом, использование в схеме регистрации атомно-абсорбционного спектрофотометра С-302 цифрового интегрирующего

### 6.35. Определение содержания анализируемых элементов в стандартах (пламя: пропан-бутан-воздух, $n = 5$ ) мкг/мл

С-302	Ni 232,0	Co 240,7	Mn 279,5	Ca 422,7	Ca 621,0*
Заводской вариант	4,00±0,2 4	4,00±0,2 6	4,00±0,1 5	36,0±0,8	36,0±0,9
Время интегрирования 1 с					
Усовершенствованный вариант	4,00±0,0 5	4,00±0,0 7	4,00±0,0 4	36,0±0,7	36,0±0,9
Время интегрирования 10 с					
	4,00±0,0 2	4,00±0,0 3	4,00±0,0 3	36,0±0,4	36,0±0,4
* Эмиссия по молекулярной полосе.					

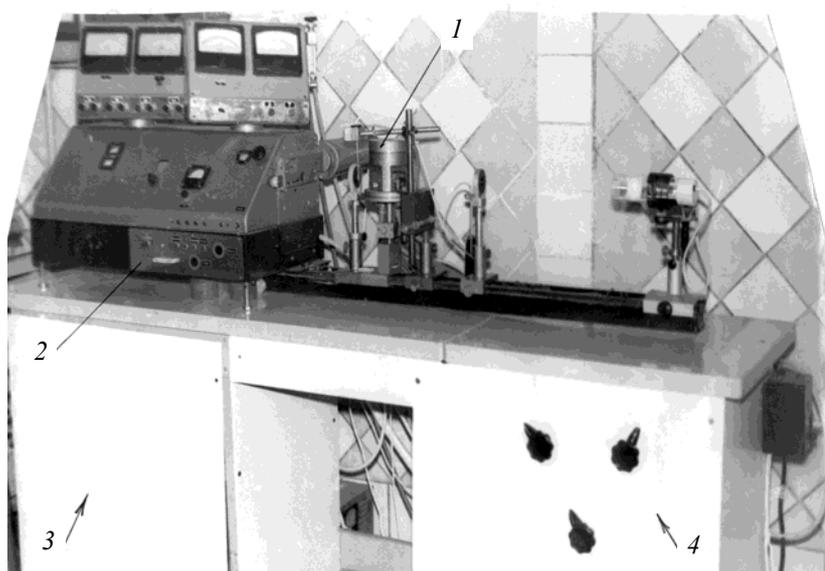
вольтметра позволило уменьшить относительное стандартное отклонение (см. табл. 6.35) за счет усреднения абсорбционных и эмиссионных сигналов в течение калиброванных промежутков времени. Увеличилась скорость получения результатов анализов за счет преобразования сигналов абсорбции и эмиссии в единицы концентрации. Расчет пределов обнаружения показал, что использование в схеме регистрации спектрометра цифрового интегратора улучшило этот параметр приблизительно в 20 раз (Cu,  $\lambda = 324,7$  нм, пламя пропан-бутан-воздух). Полученный выигрыш обеспечен возможностью усреднения сигналов абсорбции и эмиссии в течение калиброванных промежутков времени.

## 7. АТОМНО-АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ С ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ ПРОБЫ

### 7.1. Исследование спектроаналитических характеристик прибора для определения металлов в водных растворах методом атомно-абсорбционной спектроскопии

Для определения металлов в водных растворах был изготовлен прибор и разработаны методы не-пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии в применении к экспрессному анализу сточных вод [14, 25, 40].

Принципиальная схема установки представлена на рис. 3.1, а общий ее вид на рис. 7.1. В качестве источника монохроматического



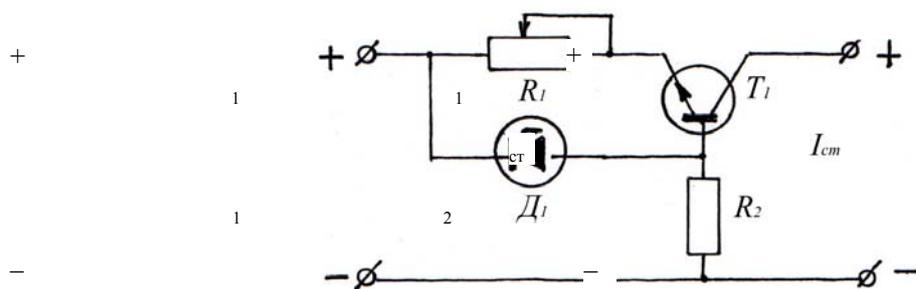
**Рис. 7.1. Общий вид установки для атомно-абсорбционного анализа водных растворов:**

*1* – блок атомизатора; *2* – панель управления; *3* – блоки стабилизированных источников питания для ФЭУ и усилителей; *4* – блоки питания и автоматического управления атомизатором

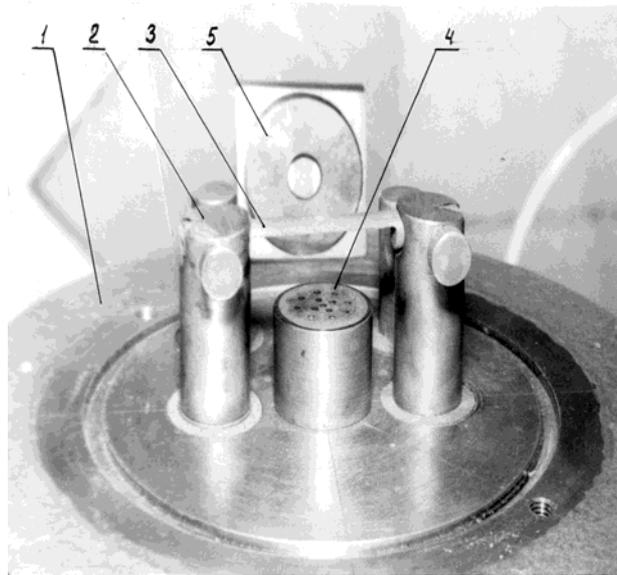
излучения использовались лампы с полым катодом с соответствующим элементом. Напряжение на лампе и ток в ее газовом разряде поддерживались стабилизированными с помощью источника стабилизированного напряжения и стабилизатора тока, схема которого представлена на рис. 7.2. Стабилизатор тока представляет собой усилитель с общим эмиттером, потенциал базы которого стабилизирован стабилитроном  $D_1$ . Отрицательная обратная связь по току, обусловленная наличием резистора  $R_1$  в эмиттерной цепи транзистора  $T_1$ , стабилизирует ток нагрузки. Ток стабилизации устанавливается резистором  $R_2$ .

Атомизатор представлял собой угольный стержень, нагреваемый электрическим током до высоких температур. Диаметр стержня 6 мм.

Температура локализовалась в средней части стержня, куда помещалась капля исследуемого раствора. Напряжение, подводимое к стержню, изменялось в пределах 6 ... 10 В, ток – 100 ... 200 А, температура нагрева – свыше 2000 °С. Угольный стержень крепится в двух металлических полых электрододержателях, охлаждаемых проточной водой



**Рис. 7.2. Принципиальная схема стабилизации тока через лампу с полым катодом**

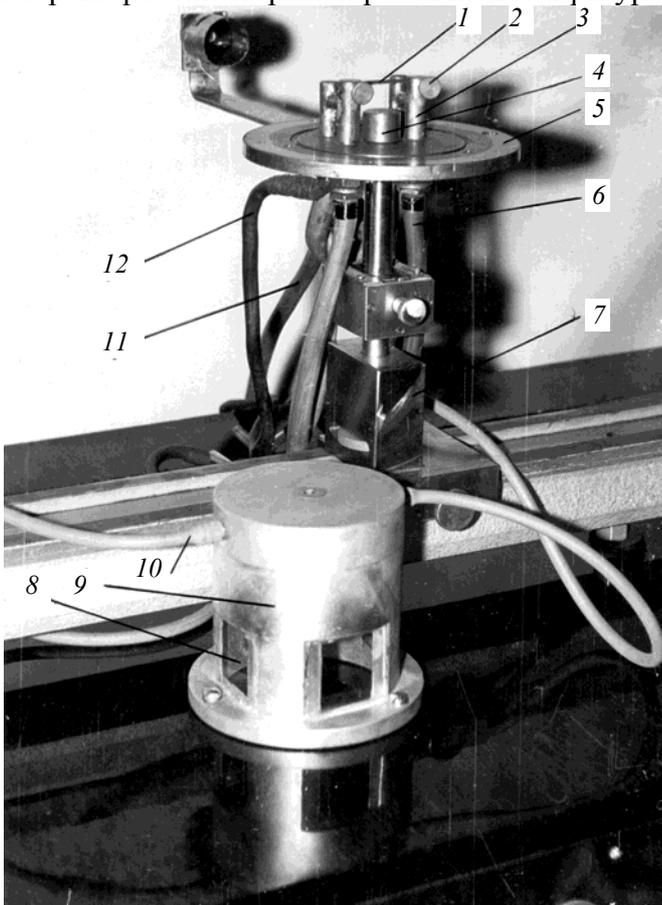


**Рис. 7.3. Электротермический графитовый атомизатор:**

*1 – водоохлаждаемое основание; 2 – токоподводящие, водоохлаждаемые электроды; 3 – рабочий элемент; 4 – сопло для обдува стержня инертным газом; 5 – датчик контроля температуры (ФСК)*

и помещенных в камеру с кварцевыми окнами, которая продувается аргоном (см. рис. 7.3 и 7.4).

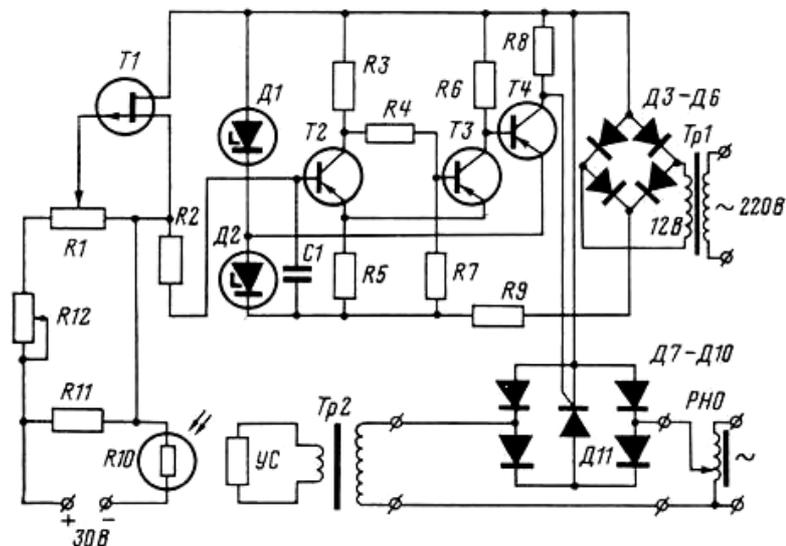
Его конструкция и параметры были определены после проведения исследований спектроаналитических характеристик стержней различной конфигурации (см. следующий раздел).



**Рис. 7.4. Блок атомизатора:**

*1 – рабочий элемент; 2 – зажимы для стержня; 3 – токоподводящие электроды; 4 – сопло для газа; 5 – основание; 6 – подвод охлаждающей воды; 7 – рейтер для крепления атомизатора; 8 – кварцевое окно; 9 – защитный кожух; 10 – отвод охлаждающей воды; 11, 12 – токоподводящие провода*

Как известно, в процессе проведения анализов происходит выгорание угольного стержня. При этом изменяется его сопротивление и, соответственно, температура нагрева при постоянной подводимой мощности, что влияет на изменение величины измеряемого сигнала. Для поддержания заданной температуры в пределах нескольких замеров был изготовлен тиристорный термостабилизатор [26, 27], принципиальная схема которого представлена на рис. 7.5.



**Рис. 7.5. Принципиальная схема термостабилизатора:**

Tr1 – трансформатор (железо Ш20Х25, первичная обмотка – 1250 витков провода ПЭЛ 0,25, вторичная обмотка – 68 витков провода ПЭЛ 1,0); Д3 – Д6 – диоды Д226; РНО – регулятор напряжения РНО-220-5; Д7 – Д10 – диоды Д246; Д11 – тиристор КУ202М; Tr2 – трансформатор И56; УС – угольный стержень;

R10 – фоторезистор ФСК-1; R11 – 1,0 кОм; R12 – 680 Ом; R1 – 220 кОм; T1 – КП103Ж; R2 – 4,3 кОм; Д1, Д2 – стабилитроны Д815А; C1 – 1,0 мкФ; T2 – T4 – МП46; R3, R4, R6, R7 – 1,6 кОм; R5, R8 – 51 Ом; R9 – 27 Ом

Схема термостабилизатора позволяет не только стабилизировать температуру угольного стержня, но и менять скорость нарастания заданной температуры атомизатора (рис. 7.6), что улучшает условия атомизации [28]. Регулирующим элементом является тиристор Д11, управляемый устройством, состоящим из триггера Шмитта Т3 и выходного ключа Т4. Устройство управления питалось пульсирующим напряжением, получаемым с диодного моста Д3 – Д6 и ограничивающими стабилитронами Д1 и Д2. Подавая на базу тиристора Т1 управляющее напряжение и изменяя тем самым его сопротивление, можно изменять время заряда конденсатора С1, и, следовательно, момент открывания тиристора. При этом изменяется эффективный ток в нагрузке.

Стабилизация температуры при помощи данного устройства осуществляется следующим образом. С увеличением температуры увеличивается светимость угольного стержня (УС), что ведет к уменьшению сопротивления фоторезистора R10, расположенного вблизи стержня. На

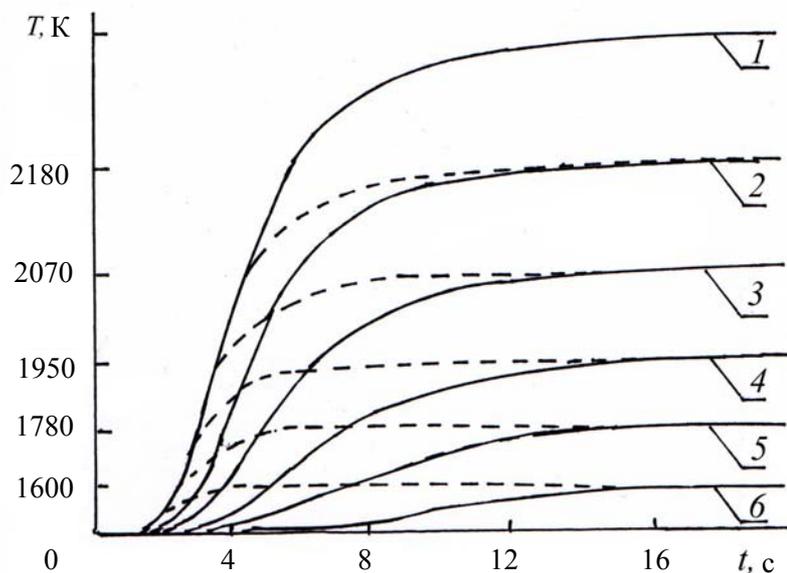


Рис. 7.6. Кривые переходных процессов нагреваемого угольного стержня:

————— — без применения термостабилизатора;  
 - - - - - с применением термостабилизатора.

**Значения конечных температур при нагреве стержня:**

1 – 2290 К; 2 – 2180 К; 3 – 2080 К; 4 – 1930 К; 5 – 1780 К; 6 – 1600 К

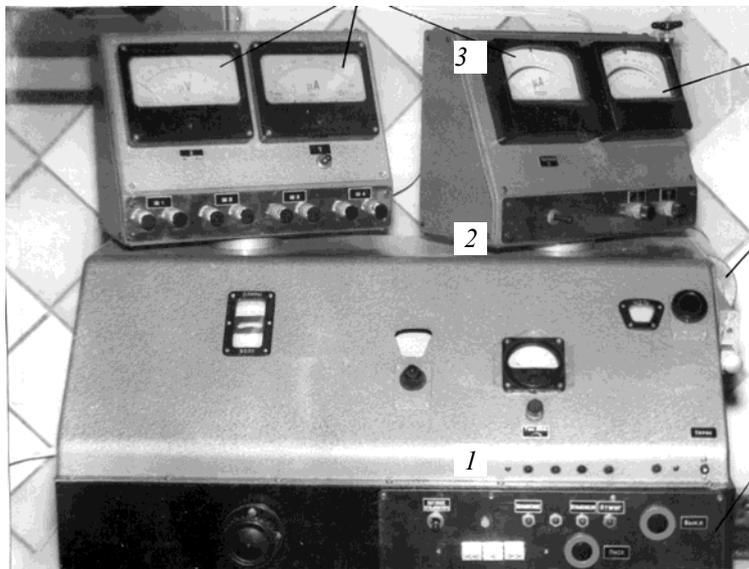
нагрузочном сопротивлении  $R_{11}$  увеличивается падение напряжения и, следовательно, положительный потенциал на базе транзистора  $T_1$ . Сопротивление последнего увеличивается, а эффективное значение тока в

стержне уменьшается. Возникающая отрицательная обратная связь стабилизирует температуру стержня. Глубина отрицательной обратной связи может регулироваться с помощью потенциометра  $R_1$ .

Проведенные исследования показали, что применение термостабилизатора позволяет проводить до 60 замеров на одном угольном стержне с ошибкой определения для большинства элементов не более 3,5 %, без применения термостабилизатора ошибки измерения составляют не менее 4,5 ... 5 %. При этом концентрационная чувствительность определения магния, меди и цинка увеличилась в 1,5 – 2,5 раза.

Частично поглощенное в атомном паре над угольным стержнем излучение попадает в монохроматор для выделения резонансной линии соответствующего элемента. При изготовлении установки применили монохроматор от спектрофотометра СФ-4а. (рис. 7.7). Приемником излучения, прошедшего через поглощающую ячейку, служил фотоэлектронный умножитель типа ФЭУ-18а, с которого световой сигнал, преобразованный в электрический, поступал на регистрирующее устройство. Так как чувствительность и точность метода во многом зависят от выбора схемы регистрации аналитического сигнала (разд. 6.13) [29], то для отработки методик определения элементов представлял интерес сравнить некоторые способы регистрации аналитического сигнала: 1) сигнал с ФЭУ через предварительный усилитель поступает на электронный пишущий потенциометр; 2) сигнал с ФЭУ поступает на потенциометр после прохождения через предварительный и логарифмический усилители; 3) применение метода «пика» с регистрацией на стрелочный прибор.

Первый метод общепринят и используется в серийных спектрофотометрах. Сигнал с ФЭУ поступает на электронный прибор, служащий согласующим звеном между ФЭУ и пишущим потенциометром. В настоящей работе в качестве согласующего звена использовался усилитель постоянного тока (УПТ), применяемый в спектрометре ДФС-12.



**Рис. 7.7. Спектральный прибор:**

1 – пульт управления; 2 – ФЭУ; 3 – регистрирующий прибор;  
4 – приборы контроля напряжения атомизатора, температуры стержня, установки нуля

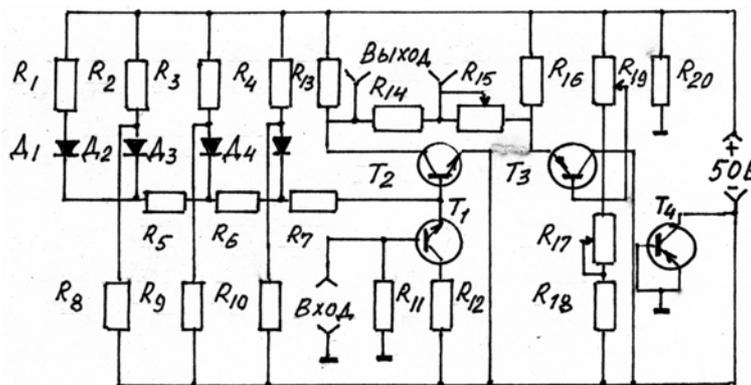
Коэффициент его усиления порядка 600. В качестве регистрирующего прибора применяли электронный пишущий потенциометр со скоростью пробега каретки не более одной секунды.

Второй метод регистрации отличался от первого тем, что после УПТ в схеме стоит логарифмический усилитель, позволяющий получать величину регистрируемого сигнала сразу в единицах оптической плотности. Принципиальная схема логарифмического усилителя показана на рис. 7.8. Сигнал с ФЭУ, усиленный усилителем постоянного тока, подается на базу транзистора  $T_1$ . Сопротивление коллекторной нагрузки транзистора в зависимости от входного напряжения изменяется логарифмически. Логарифмическую характеристику получают включением диодов  $D_1 - D_4$ . Для увеличения мощности применен эмиттерный повторитель на транзисторе  $T_2$ . Поскольку оптическая плотность равна

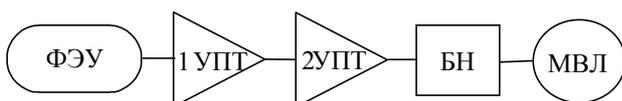
$$D = \lg I_0 - \lg I,$$

где  $I_0$  и  $I$  – интенсивности света до поглощения и после поглощения соответственно, то для получения на выходе значения оптической плотности величину  $\lg I_0$  необходимо скомпенсировать. Это достигается включением каскада на транзисторе  $T_3$ , напряжение на выходе которого изменяется при помощи потенциометров  $R_{15} - R_{17}$ .

Оба перечисленных метода имеют недостаток, определяемый скоростью регистрации сигнала, которая зависит от времени пробега каретки самописца. Время атомизации пробы значительно меньше этого времени и поэтому, при быстрых процессах в температурной плазме над угловым стержнем, потенциометр не успевает зарегистрировать истинное значение аналитического сигнала.



**Рис. 7.8. Принципиальная схема логарифмического усилителя**



**Рис. 7.9. Блок схема регистрации сигнала по методу «клика»**

Блок-

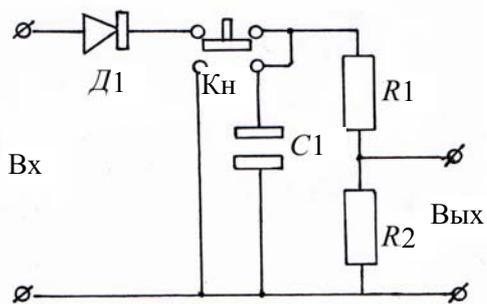


Рис. 7.10. Принципиальная схема блока накопления для способа регистрации по методу «пика»

2УПТ до величины порядка 90 ... 100 В. Максимум сигнала фиксируется блоком накопления БН и измеряется с помощью лампового милливольтметра МВЛ. В установке применен милливольтметр постоянного тока. Основным узлом в данной схеме регистрации является блок накопления (рис. 7.10). Максимальный сигнал накапливается на емкости  $C1$ , за счет включения диода  $D1$  с малым значением обратного тока. Падение напряжения, образовавшегося при этом на сопротивлении  $R2$  делителя, фиксируется некоторое время на шкале вольтметра. Высокоомные сопротивления  $R1$  и  $R2$  служат для устранения разряда конденсатора на внутреннее сопротивление измерительного прибора. Сброс показаний осуществляется кнопкой  $Кн$ . Время регистрации определяется выходным сопротивлением усилителя 2УПТ и емкостью конденсатора  $C$ , т.е.  $\tau = RC$  и при  $R = 5 \text{ кОм}$ ,  $C = 1 \text{ мкФ}$  получаем  $\tau = 5 \cdot 10^{-3} \text{ с}$ .

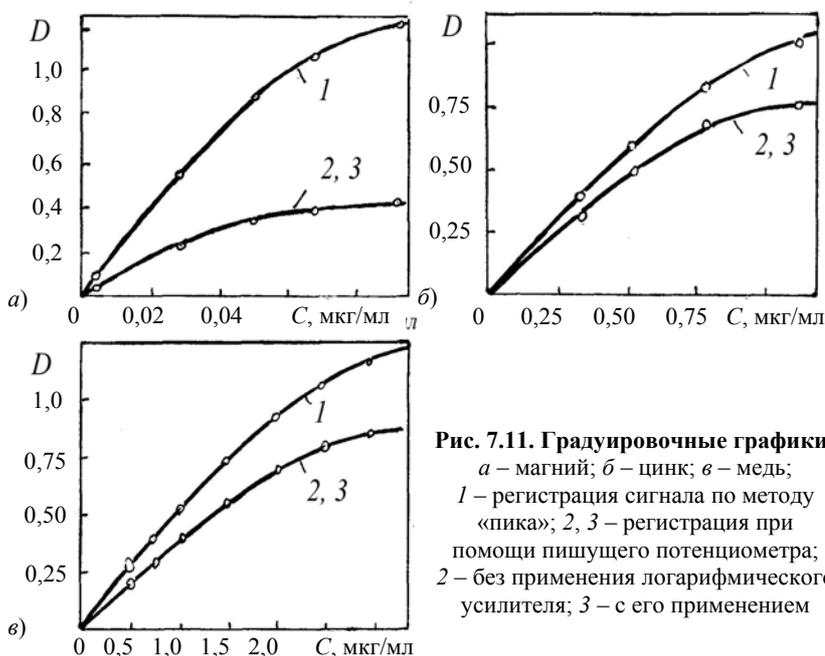


Рис. 7.11. Градуировочные графики: а – магний; б – цинк; в – медь; 1 – регистрация сигнала по методу «пика»; 2, 3 – регистрация при помощи пикущего потенциометра; 2 – без применения логарифмического усилителя; 3 – с его применением

Для сравнения перечисленных методов регистрации аналитического сигнала были сняты градуировочные графики (рис. 7.11), в широких пределах концентраций для растворов азотнокислых солей магния, меди и цинка, отличающихся между собой чувствительностью определения. Условия проведения исследований: напряжение на ФЭУ порядка 700 В, ток через лампу с полым катодом 21 мА, расход аргона 60 л/ч, ширина щели монохроматора при определении магния и меди 0,03 мм, цинка 0,1 мм.

Исследования показали, что характер градуировочных графиков (рис. 7.11) при первом и втором способах регистрации сигнала одинаков.

В случае применения регистрации по методу «пика», при тех же условиях проведения анализа, зарегистрированы большие значения величины сигнала в единицах оптической плотности. Этот факт в основном связан с тем, что отсутствует механическая задержка записи сигнала, характерная для первых двух

Названный недостаток не имеет третий метод регистрации – метод «пика», который основан на регистрации максимума сигнала поглощения. схема устройства, работающего по этому методу, представлена на рис. 7.9. Сигнал с ФЭУ поступает на первый усилитель постоянного тока 1УПТ с высоким входным сопротивлением и компенсацией сигнала в отсутствие его поглощения, происходящем в атомном паре над угольным стержнем. Полученное на выходе напряжение усиливается вторым усилителем –

методов. При «пиковом» методе возрос тангенс угла наклона градуировочных графиков, что соответствует увеличению чувствительности определения элементов. Кроме того, при регистрации сигнала по методу «пика» для всех изученных элементов значительно уменьшилась относительная ошибка определения (табл. 7.1).

**7.1. Результаты сравнения методов регистрации аналитического сигнала при определении магния, цинка и меди методом атомной абсорбции**

Элемент	Метод регистрации*	Интервал рабочих концентраций, мкг /мл	Предел обнаружения		Относительная ошибка определения, %
			относительный, мкг/мл	абсолютный, г	
Магний	1	$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-12}$	6
		$1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-12}$	4
	2	$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-12}$	8
		$1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$6,4 \cdot 10^{-12}$	5
	3	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-14}$	5
		$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2}$	$9,0 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-12}$	4
		$1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-12}$	4
Цинк	1	$1 \cdot 10^{-2} - 7 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-11}$	5
		$1 \cdot 10^{-1} - 5 \cdot 10^{-1}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-11}$	4
	2	$1 \cdot 10^{-2} - 7 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-11}$	9
		$1 \cdot 10^{-1} - 5 \cdot 10^{-1}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-11}$	6
	3	$5 \cdot 10^{-3} - 7 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-13}$	2,5
		$1 \cdot 10^{-2} - 7 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-12}$	2,5
$1 \cdot 10^{-1} - 5 \cdot 10^{-1}$		$1,3 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-10}$	2	

Медь	1	$1 \cdot 10^{-1} - 7 \cdot 10^{-1}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-10}$	3
		$1 \cdot 10^0 - 3 \cdot 10^0$	$8,0 \cdot 10^{-2}$	$8,2 \cdot 10^{-11}$	2
	2	$1 \cdot 10^{-1} - 7 \cdot 10^{-1}$	$6,6 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-10}$	6
		$1 \cdot 10^0 - 3 \cdot 10^0$	$9,3 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-10}$	3
	3	$1 \cdot 10^{-1} - 7 \cdot 10^{-1}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-11}$	3
		$1 \cdot 10^0 - 3 \cdot 10^0$	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	1,5

\*1 – регистрация сигнала без использования логарифмического усилителя; 2 – с использованием логарифмического усилителя; 3 – регистрация по методу "пика".

Исследования с использованием регистрации по методу «пика» показали, что в результате выгорания угольного стержня оптическая плотность атомов с увеличением числа замеров уменьшается (рис. 7.12).

Причем это уменьшение неодинаково для различных элементов. Так, наклон графика зависимости поглощения атомов магния таков, что через каждые 50 замеров их оптическая плотность уменьшается примерно на 35 %. При этом относительная ошибка определения при восьми параллельных измерениях составляет 5 %, а дисперсия равна 0,01.

Уменьшение оптической плотности атомов цинка при тех же условиях составляет 4 %, т.е. результаты значительно лучше, чем при определении магния (рис. 7.12, кривая 2). Относительная ошибка определения, рассчитанная по восьми параллельным измерениям до 60 замеров, составила 2 ... 3 %, а с 60 до 100 замеров она изменилась с 4 % до 9 % соответственно. Выгорание угольного стержня в изученном интервале числа замеров практически не оказывает влияния на оптическую плотность атомов меди (рис. 7.12, кривая 1). Дисперсия и относительная ошибка в пределах до 100 замеров на одном угольном стержне составляют 0,007 и 2,5 % соответственно. Поэтому при длительном использовании угольного стержня необходимо контролировать результаты измерений с помощью эталонов и вносить поправку на указанные изменения.

### 7.2. Влияние катионов на оптическую плотность атомов кальция\*

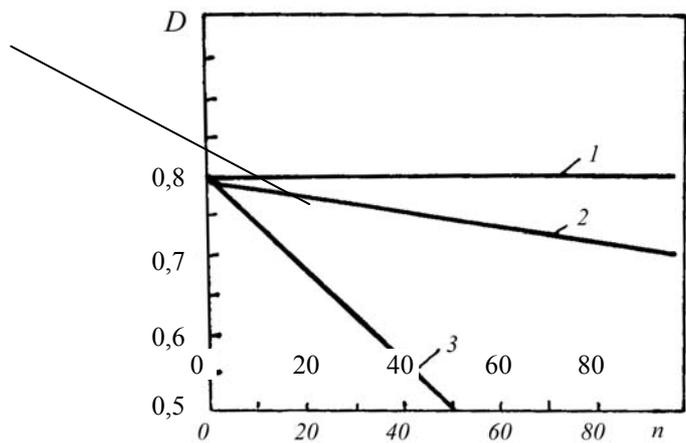


Рис. 7.12. Влия-

Отношение содержания катиона к определяемому элементу	10	50	100	500	1000
Катион					
Натрий	100	100	100	100	100
Калий	100	100	100	100	100
Лантан	100	100	100	100	100
Хром	72	61	50	35	32
Железо	95	86	81	74	70
Кобальт	100	100	95	85	80
Никель	100	85	80	75	70

\* За 100 % принята оптическая плотность атомов кальция в отсутствии катиона.

Различное поведение элементов, по-видимому, связано с различной адсорбционной способностью водных растворов азотнокислых солей угольным стержнем при изменении структуры его поверхности по мере выгорания.

Представлял также интерес изучить влияние ряда катионов на поглощение атомов определяемых элементов.

Результаты исследования влияния катионов на поглощение атомов кальция представлены в табл. 7.2, из которой видно, что в изученном интервале концентраций наиболее сильным гасящим действием обладает хром, менее значительным – железо, никель и кобальт, а присутствие катионов натрия, калия и лантана не сказывается на результатах атомно-абсорбционных определений кальция.

Катионы по степени гасящего действия на оптическую плотность атомов магния можно разбить на три группы (табл. 7.3): не оказывающие и мало оказывающие влияние – кадмий, свинец и кальций; оказывающие среднее влияние – алюминий, никель, литий и стронций; оказывающие очень сильное или полностью депрессирующее действие – кобальт, барий, марганец, натрий, рубидий, калий, железо, цезий и хром.

Интересно, что при определении атомов хрома по их абсорбционным спектрам, ряд катионов увеличивает оптическую плотность атомов хрома (табл. 7.4). К таким катионам относятся: литий, натрий, калий, рубидий, цезий, магний, железо, кобальт, никель. Причем, это влияние

### 7.3. Влияние катионов на оптическую плотность атомов магния при отношении их содержания в анализируемых растворах, равном 1000\*

Катион	$\frac{D_{Mg}}{D_{Mg+кат}} \cdot 100 \%$	Катион	$\frac{D_{Mg}}{D_{Mg+кат}} \cdot 100 \%$
Литий	38	Кадмий	100
Натрий	8	Алюминий	61
Калий	5	Свинец	1
Рубидий	6	Хром	11
Цезий	2	Марганец	5
Кальций	86	Железо	13
Стронций	38	Кобальт	50
Барий	11	Никель	

\* За 100 % принята оптическая плотность атомов магния в отсутствии катиона.

имеет максимум при переходе от меньших к большим содержаниям катионов: рубидий, магний, кальций, барий, ванадий, железо, кобальт, никель. Ряд катионов в изученном интервале концентраций не оказывает влияния на оптическую плотность атомов хрома (табл. 7.4). Это – цинк, кадмий, лантан, свинец, бериллий. Алюминий, медь и стронций оказывают депрессирующее действие на оптическую плотность атомов хрома.

Большинство из исследуемых катионов не оказывают влияния на оптическую плотность атомов марганца (табл. 7.5). Остальные катионы по степени усиления их депрессирующего действия можно расположить в ряд: натрий, калий, никель, кобальт, кальций, стронций, медь, хром.

На оптическую плотность атомов железа не оказывают влияния катионы следующих элементов: литий, цезий, цинк, кадмий, свинец, висмут (табл. 7.6). Наибольшее депрессирующее действие оказывают: кобальт, хром, стронций, барий, никель и марганец. Остальные из изученных катионов вызывают меньшее снижение оптической плотности атомов железа. По степени усиления влияния их можно расположить в следующий ряд: магний, алюминий, натрий, лантан, рубидий, медь, калий (табл. 7.6).

Изучалось также влияние различных групп катионов на оптическую плотность атомов ряда элементов. В качестве примера результаты этих исследований при определении абсорбции атомов магния приведены в табл. 7.7.

### 7.4. Влияние катионов на оптическую плотность

**атомов хрома \***

Отношение со- дер- жания катиона к определе- мому эле- менту	10	50	100	500	1000
<b>Катион</b>					
Литий	167	226	252	290	328
Натрий	95	91	93	103	121
Калий	100	128	131	144	145
Рубидий	96	121	131	208	185
Цезий	131	162	173	224	236
Медь	82	82	61	49	43
Магний	97	107	114	115	104
Кальций	131	111	109	55	55
Стронций	97	73	58	27	20
Барий	127	122	108	36	34
Кадмий	100	100	100	100	100
Цинк	100	100	100	100	100
Алюминий	98	90	83	75	70
Лантан	100	100	100	100	100
Свинец	100	100	100	100	100
Бериллий	100	100	100	100	100
Ванадий	112	85	67	63	–
Марганец	100	128	125	254	306
Железо	112	150	180	141	108
Кобальт	155	257	330	213	149
Никель	100	182	296	214	109

\* За 100 % принята оптическая плотность атомов хрома в отсутствии катиона.

**7.5. Влияние катионов на оптическую плотность атомов марганца\***

Отношение со- дер- жания катиона к определе- мому эле- менту	10	50	100	500	1000
<b>Катион</b>					
Литий	100	100	100	100	100
Натрий	89	86	83	83	83

Калий	91	83	83	83	83
Медь	89	78	64	41	40
Магний	105	107	107	107	110
Кальций	86	65	62	61	60
Стронций	94	67	55	49	49
Цинк	100	100	100	100	100
Кадмий	100	100	100	100	100
Алюминий	100	100	100	100	100
Лантан	87	65	77	94	100
Свинец	100	100	100	100	100
Висмут	100	100	100	100	100
Ванадий	100	100	100	100	100
Хром	65	41	41	31	30
Кобальт	80	79	75	70	70
Никель	82	82	80	78	75

\* За 100 % принята оптическая плотность атомов марганца в отсутствии катиона.

#### 7.6. Влияние катионов на оптическую плотность атомов железа\*

Отношение содержания катиона к определяемому элементу	10	50	100	500	1000
Катион					
Литий	100	100	100	100	100
Натрий	90	77	77	77	77
Калий	92	66	51	51	50
Рубидий	95	22	75	66	61
Цезий	100	100	100	100	100
Медь	100	74	66	63	52
Магний	100	100	100	100	85
Кальций	100	60	35	18	15
Стронций	90	30	18	8	8
Барий	100	100	71	19	10
Цинк	100	100	100	100	100
Кадмий	100	100	100	100	100

Алюминий	100	91	83	79	78
Лантан	100	100	100	100	65
Свинец	100	100	100	100	100
Висмут	100	100	100	100	100
Ванадий	100	100	100	76	-
Хром	25	12	10	10	0
Марганец	62	38	36	28	20
Кобальт	72	33	17	10	0
Никель	100	86	65	38	14

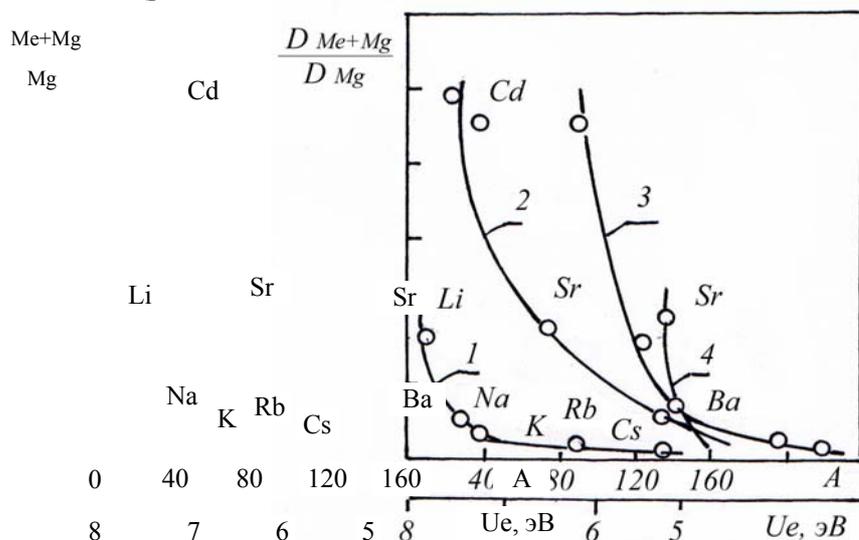
\* За 100 % принята оптическая плотность атомов железа в отсутствии катиона.

**7.7. Влияние группы катионов, взятых в различных комбинациях, на оптическую плотность атомов магния в концентрации, равной 0,5 мкг/мл**

Отношение содержания катиона к определяемому элементу	250	500	1000
	Комбинация катионов		
Cs Ba Li Fe	5	0	0
Mn Ni Cd Na	11	0	23
Al Co Rb Cr	0	0	0
K Pb Sr Ca	19	0	46
Cs K Rb Cd	12	13	17
Co Ni Fe Ca	25	25	14
Al Mn Li Sr	42	44	22
Ba Pb Cr Na	0	0	7
Cs Al Ni Pb	60	37	8
K Mn Co Ba	8	0	13
Rb Ni Co Na	18	22	8
Cd Sr Fe Cr	17	0	7
Cs Mn Ca Sr	0	0	16
Co Pb Cd Li	23	0	17
Ni Ba Rb Sr	0	0	0
K Al Fe Na	0	0	0
Cs Co Sr Na	0	0	0
Al Ba Cd Co	93	70	40
K Ni Li Cr	0	0	0
Mn Pb Rb Fe	10	0	0

\* За 100 % принята оптическая плотность атомов магния в отсутствии катиона.

Оценка степени влияния катионов на оптическую плотность, например, атомов магния показала, что между ними существует определенная закономерность, связанная с атомным весом и потенциалом ионизации катиона (рис. 7.13). С увеличением атомного веса катиона

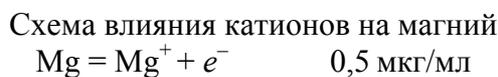


**Рис. 7.13. Влияние атомного веса и потенциала ионизации на оптическую плотность магния:**  
1, 2 – атомный вес катиона; 3, 4 – его потенциал ионизации

(рис. 7.13, кривые 1, 2) поглощение атомов магния падает, влияние катиона увеличивается. Аналогичная зависимость наблюдается и при изменении потенциала ионизации катиона (рис. 7.13, кривые 3, 4). Эти закономерности можно объяснить следующим образом. С увеличением атомного веса падает потенциал первичной ионизации соответствующего атома. В атомном паре при больших температурах происходят реакции ионизации и рекомбинации.

Поскольку атомы металлов двух рассматриваемых групп имеют потенциалы ионизации меньше, чем у атомов магния, а температура угольного стержня нарастает, то они ионизируются раньше. Электроны, образовавшиеся из этих атомов, легче, чем катионы и подвижнее их, поэтому они покидают атомный пар в области прохождения светового луча быстрее. Ко времени ионизации атомов магния динамическое равновесие реакции  $Me \leftrightarrow Me^+ + e^-$  нарушено в сторону катионов и тем больше, чем больше их атомный вес. Эту недостачу восполняют электроны ионизированных атомов магния. Вследствие чего число ней-

тральных атомов магния убывает, что сказывается на уменьшении их поглощения. На этот факт указывает и то, что кадмий, стоящий в одной группе с магнием, но в другой подгруппе, совершенно на него не влияет.



$N_{Mg^+}$  убывает при убывании потенциала ионизации  $U_e(Me)$

Рассмотренные соображения были использованы на практике при разработке и применении методик анализа сточных вод на магний, цинк и медь в лаборатории промышленного предприятия, а также ряда других элементов в сельскохозяйственных объектах [25, 26, 29].

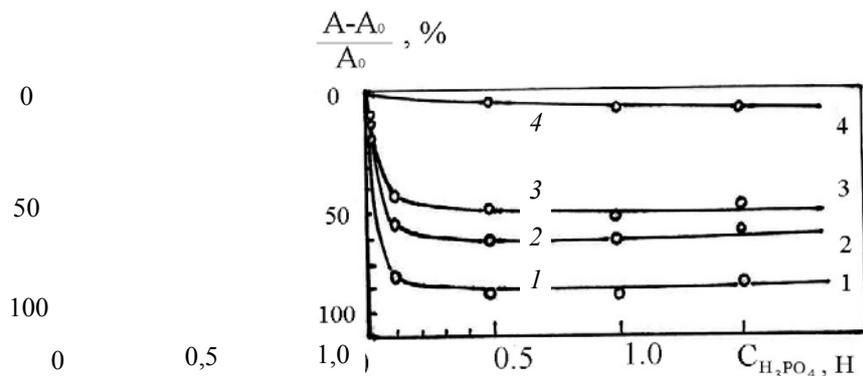
## 7.2. Исследование влияния состава пробы на поглощательную способность атомов при атомизации на угольном стержне

Химические эффекты, оказывающие влияние на концентрацию свободных атомов в плазме и, следовательно, на их поглощательную способность, проявляются в виде изменения соотношения между свободными и связанными атомами и протекают либо в растворе анализируемой пробы, либо непосредственно в плазме на стадии парообразования. В работах [24, 65] отмечается отсутствие влияний со стороны основы пробы при атомно-абсорбционных измерениях с использованием кюветы, но при работе с другими видами непламенных атомизаторов химические помехи остаются проблемой при определении многих элементов [35, 60], которую стремятся решить в основном путем подбора и введения освобождающих агентов или согласованием состава проб и эталонов.

В качестве примера рассмотрим анионно-катионные эффекты при анализе природных фосфорных руд. При этом нужно иметь в виду, что основным минералом сырья являются минералы апатитовой группы [49] с общей формулой  $3M_3(PO_4)_2 \cdot CaX_2$ , где  $M$  представлен  $Ca^{2+}$ , а  $X$  – фтором, хлором, группой  $OH$ . Причем кальций, входящий в состав фосфатной части молекулы, может изоморфно замещаться другими элементами; ион  $PO_4^{3-}$  – ионами  $SO_4^{2-}$  и  $SiO_4^{2-}$ . Суммарное содержание фосфора и кальция в пересчете на их окислы достигает для отдельных видов сырья 90 % (весовых). Такой химический состав заставляет изучать влияние на определение рассматриваемых элементов прежде всего со стороны фосфора, присутствующего в растворе, в основном, в виде иона кислотного остатка.

Исследования показали сильное депрессирующее влияние на поглощение щелочноземельных элементов и свинца (рис. 7.14) со стороны фосфорной кислоты, что объясняется образованием устойчивых фосфатов в растворе анализируемой пробы. Введение избытка аниона  $PO_4^{3-}$  смещает равновесие системы  $Me-O-X \rightleftharpoons Me-O$  влево, сокращая число свободных атомов металла, образующихся при дальнейшем нагревании и диссоциации в плазме.

Этот вывод подтверждается термодинамическим анализом процессов, происходящих в системе. Сравнение величин изменения свободной энергии  $\Delta G^0$  окислов и фосфатов изучаемых элементов, рассчитанных по данным [74] и приведенных в табл. 7.8, указывает на значительно большую вероятность образования последних в растворе при стандартных условиях. Величина изменения свободной энергии фосфатов кальция, магния, свинца, являющаяся мерой химического сродства, в широком интервале температур остается в сильной степени преобладающей по сравнению с их окислами, откуда следует, что даже при достижении высоких температур диссоциация фосфатов по-прежнему затруднительна. Это и объясняет снижение концентрации свободных атомов металла в плазме атомизатора. Химическая нестойкость фосфорных соединений железа и их малая термодинамическая вероятность образования ( $\Delta H^0 = -39,0$  ккал/моль для  $Fe_3(PO_4)_2$ ) объясняют незначительный эффект аниона фосфорной кислоты на абсорбционную способность железа.



**Рис. 7.14. Депрессирующее действие пятиоксида фосфора на поглощение атомами различных элементов:**

1 – 5 мкг/мл Pb; 2 – 0,1 мкг/мл Mg;  
3 – 1 мкг/мл Ca; 4 – 1 мкг/мл Fe

Степень влияния аниона на поглощение атомов железа, кальция, магния, свинца также подчинена термодинамическим закономерностям поведения их соединений.

Энергия химического сродства металлов к кислороду растет в ряду  $Pb < Mg < Ca < Fe$ , т.е. тенденция к самопроизвольному образованию окислов наиболее сильна у железа. В той же последовательности, исключая железо, особенности образования соединений которого с фосфатом отмечались выше, растет и величина изменения свободной энергии фосфатов металлов. Но для свинца термодинамическая вероятность образования комплекса с анионом фосфорной кислоты наибольшая, так как отношения стандартных величин изменения свободной энергии фосфата к окислу металла или "степень превосходства" фосфорных соединений  $\Delta G_{\phi}^0 / \Delta G_o^0$  имеет максимальную величину равную 11,80, в то время как для магния и кальция – 6,70 и 6,50, соответственно, и не меняется вплоть до температур порядка 2000 К. Полученные выводы хорошо согласуются с экспериментальными данными (см. рис. 7.14).

### 7.8. Стандартные термодинамические величины некоторых веществ

Вещество*	$\Delta H^0$ , ккал/моль	$S^0$ , ккал/мольК	$\Delta G^0$ , ккал/моль	$T_{пл}$ , К
$Al_2O_3$	-400,4	12,2	-376,8	2303
$Fe_2O_3$	-196,3	21,5	-177,1	1730
CaO	-151,5	9,5	-144,4	2873
MgO	-143,7	6,44	-136,1	3073
PbO	-52,4	16,2	-45,3	1164
$Ca_3(PO_4)_2$	-986,2	57,6	-941	
$Mg_3(PO_4)_2$	-961,5	56,8	-912	1457
$Pb_3(PO_4)_2$	-620,3	84,45	-536	1287
$AlF_3$	-355,8	15,9	-336	
$AlF_3$	-235,0	–	-219	1303
$FeF_3$	-290,3	16,45	-278	1691
$CaF_2$	-266,0	13,7	-252	1536
$MgF_2$	-158,5	27,0	-146,5	1097
$PbF_2$	-166,8	26,3	-152,3	возг
$AlCl_3$	-95,7	34,8	-81,9	
$FeCl_3$	-85,8	32,6	-75	771
$PbCl_3$				

\* Все вещества находятся в твердом состоянии.

Вместе с тем было установлено, что присутствие фтористоводородной кислоты санинормальной концентрации в растворе оксисолей магния приводит к увеличению абсорбции металла до 2 – 3 раз. Этот факт подтверждает правильность термодинамического подхода к изучению закономерностей химических влияний. Объясняется он возникновением дополнительного источника разрыва связи металл – кислород за счет образования фторидов, химическое сродство компонентов которых (величина изменения свободной энергии) значительно выше тех же величин для окислов (см. табл. 7.8). Поскольку температурные характеристики стадий превращения фторидов металлов гораздо предпочтительнее, то диссоциация последних в термической плазме будет более полной, чем диссоциация окислов, что способствует образованию свободных атомов металла.

Подготовка проб фосфоритной руды к анализу проводилась разложением в смеси разбавленных азотной и соляной кислот, а наличие сернокислотного аниона в растворе пробы предопределяется составом сырья. Поэтому необходимо было выяснить характер влияния анионов указанных кислот на определяемые элементы, учитывая их реальный интервал концентраций в растворе. Содержание основных компонентов металлов в анализируемых фосфатных рудах в пересчете на окислы колеблется для магния от 1 до 5 % и для кальция – 38 ... 42 %.

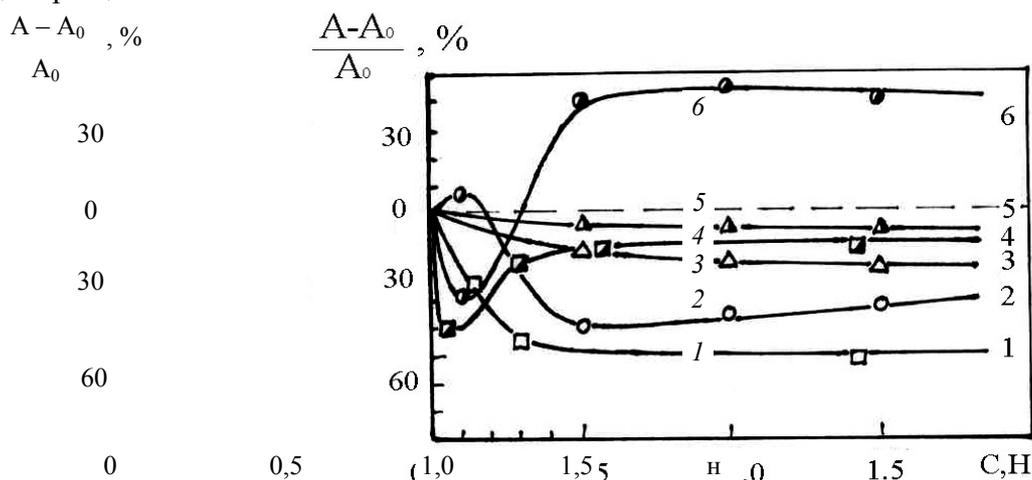
При растворении 2 г пробы их концентрация в растворе составит 0,5 и 4,0 г/л, соответственно. Поскольку при атомно-абсорбционных измерениях на поглощательную способность элементов оказывают влияние преимущественно те анионы и катионы, которые находятся в избытке по отношению к определяе-

тому элементу, то из рассмотрения влияния сопутствующих кислот на результаты анализа кальций исключили.

По силе негативного влияния на поглощательную способность атомов железа, алюминия, свинца, изучаемые кислоты можно расположить в ряд  $H_2SO_4 > HNO_3 > HCl$  (см. рис. 7.15).

Несмотря на различный характер влияния важен тот факт, что при концентрациях кислот свыше 0,5 н происходит насыщение эффекта и дальнейшее увеличение кислотности среды не приводит к существенному изменению результатов анализа. Учитывая степень разбавления подготовленной пробы и конечную концентрацию кислот-растворителей можно заключить, что при определении свинца, алюминия и железа вариации содержания анионов рассматриваемых кислот от пробы к пробе не создадут дополнительной погрешности измерений.

Следует также отметить, что введение хлорид-иона в растворы окисолей элементов вызывает позитивный эффект, природа которого рассмотрена выше на примере магния и объясняется предотвращением



**Рис. 7.15. Относительное изменение поглощательной способности различных элементов от изменения концентрации кислот:**

- 1 – 5 мкг/мл Pb +  $HNO_3$ ; 2 – 20 мкг/мл Al +  $H_2SO_4$ ;
- 3 – 1 мкг/мл Fe +  $H_2SO_4$ ; 4 – 5 мкг/мл Pb + HCl;
- 5 – 1 мкг/мл Fe + HCl; 6 – 20 мкг/мл Al + HCl.

образования связи металл – кислород и, благодаря большей термодинамической вероятности, образования уже хлоридов металлов. Исключение составляет алюминий, вероятность образования окислов которого термодинамически более оправдана, чем образование хлорида (см. табл. 7.8). Однако положительное влияние хлорид-иона отмечается и в этом случае (см. рис. 7.15).

Таким образом, наличие фторхлорного буфера значительно снижает отрицательное действие окислот при определении магния, железа, алюминия, свинца и способствует более полному разложению фосфатных пород.

При исследовании влияния катионного эффекта на атомную абсорбцию магния и кальция использовались элементы, взятые в виде нитратов или карбонатов, процентное содержание которых в пробе соизмеримо с содержанием определяемых элементов. Круг этих элементов определялся химическим составом фосфатных руд. Исследование показало, что магний, стронций, натрий и железо при концентрациях на порядок меньших концентрации кальция в пробе не оказывают отрицательного действия на абсорбцию последнего.

Влияние различных катионов на абсорбцию магния может быть оценено по данным табл. 7.9, которые свидетельствуют о заметном влиянии цезия, рубидия, калия, железа, кобальта и никеля. Природа этого явления может быть объяснена на основе термодинамических характеристик прочности соединений металлов и, в первую очередь, окисных соединений, поскольку нитраты, сульфаты и карбонаты при нагревании переходят в окисел металла [48]. Для большей наглядности в табл. 7.9 приведены также стандартные величины изменения свободной энергии окислов металлов, откуда следует, что характер влияния различных катионов на абсорбцию магния зависит от химического средства металла вводимой примеси к кислороду.

**7.9. Влияние катионов на поглощательную способность атомов магния при соотношении их содержания в анализируемых растворах, равном 100 : 1**

Катион	$\frac{A_{Mg+K}}{A_{Mg}}$ , %	$\Delta G_{KO}^0$ , ккал/моль	$\delta$ , ккал/моль
Литий	94	133,8	2,3
Натрий	60	89,9	46,2
Калий	43	77,0	59,1
Рубидий	36	69,8	66,3
Цезий	30	63,7	72,4
Кальций	117	144,4	-8,3
Стронций	94	133,7	2,4
Барий	66	126,4	9,7
Кадмий	100	55,2	
Алюминий	96	360,0	
Свинец	100	45,3	
Марганец	59	86,7	49,4
Железо	43	58,3	77,8
Кобальт	49	51,1	85,0
Никель	50	51,4	84,7

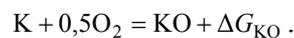
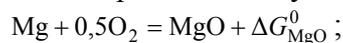
За 100 % принята поглощательная способность атомов магния концентрацией 0,1 мкг/мл в отсутствии катиона.

Если это сродство меньше, чем у исследуемого металла, то добавки снижают температуру начала взаимодействия окисла с восстановителем [24], но при этом замедляют процесс восстановления магния, происходящий по реакции вида



смещением равновесия влево, сокращая тем самым число свободных атомов магния.

Эту реакцию можно представить алгебраической суммой двух частных реакций:



Тогда абсолютная величина разности  $\delta = \Delta G_{MgO}^{00} - \Delta G_{KO}$  будет являться термодинамическим критерием силы влияния добавки катиона на процесс восстановления магния, а следовательно, и на процесс парообразования при атомизации.

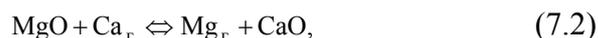
По ослаблению эффекта катионы можно расположить в ряд



Экспериментальная последовательность почти полностью согласуется с изменением критерия  $\delta$ , за исключением алюминия и элементов триады железа, внутри которой порядок усиления также сохраняется в соответствии с изменением величины  $\delta$ .

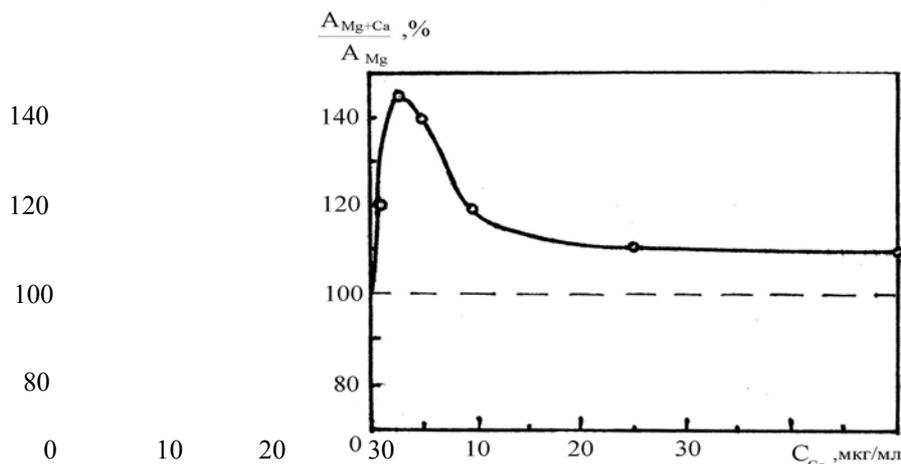
Кроме того, если химическое сродство вводимого катиона к кислороду больше, чем у магния (например, окись кальция), то добавка повышает температуру начала взаимодействия и ускоряет процесс восстановления смещением равновесия реакции (7.1). Последний факт подтвердился

на практике (рис. 7.16) тем, что введение катиона кальция, по-видимому, способствовало росту интенсивности восстановительного процесса, протекающего согласно реакции



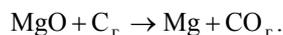
которое привело к более эффективному процессу парообразования и отразилось положительным эффектом на поглощение атомов магния.

Форма кривой (рис.7.16) с пиком в области малых концентраций кальция объясняется, возможно, возрастающей летучестью образованной эвтектической смеси. Дальнейшее асимптотическое уменьшение поглотительной способности магния с ростом концентрации вводимой



**Рис. 7.16. Влияние кальция на поглотительную способность 0,5 мкг/мл магния, выраженную в относительных единицах**

соли кальция, по всей видимости, связано с уменьшением скорости основного восстановительного процесса на графитовом стержне [39], происходящего с участием газообразного углерода согласно реакции



Повышение концентрации соли кальция приводит к образованию в твердой фазе на атомизаторе крупных частиц с неразвитой поверхностью, затрудняющих процесс восстановления, а следовательно, и процесс формирования поглощающего слоя атомов магния.

Исследование характера и степени воздействия ряда катионов, взятых в виде нитратов и хлоридов, на абсорбционную способность железа и алюминия проводилось при соотношении концентраций катиона к металлу как 10 : 1, 20 : 1, 50 : 1 и 100 : 1. Использовались аналитические линии 248,3 и 309,3 нм; ширина светового пучка 3 мм, его высота над угольным стержнем – 4 мм для железа и 1,5 мм для алюминия. Кроме того, при определении абсорбции алюминия в аналитическую процедуру вводилась стадия предварительного подогрева до температуры порядка 1650 К продолжительностью 30 с, что позволило снизить предел обнаружения и повысить воспроизводимость определений. Последнему способствовало также дополнительное выполнение аналитической программы со слабым раствором едкой щелочи после каждого цикла измерения концентрации алюминия.

Результаты исследования влияний со стороны катионов на абсорбцию железа и алюминия сведены в табл. 7.10 и 7.11.

**7.10. Влияние азотнокислых катионов на поглотительную способность атомов железа, взятых в виде хлорида и нитрата, в процентах от величины поглощения металла в отсутствии катиона**

Катион	Соотношение концентраций катион/железо		$\Delta G_{\text{FeO}}^0 - \Delta G_{\text{KO}}^0$ , ккал/моль
	10 : 1	20 : 1	

	Хл о- рид	Ни т- рат	Сред -нее	Хл о- рид	Ни т- рат	Сред -нее	
Натрий	100	110	105	102	110	106	31,6
Калий	95	100	97,5	92	98	95	18,7
Магний	115	112	113,	125	115	120	79,8
Стронций	100	118	5	98	125	111,	75,4
Барий	106	102	109	108	100	5	68,1
Кадмий	100	100	104	100	100	104	-3,1
Алюми- ний	120	153	100	125	151	100	301,7
	78	90	136	70	75	138	28,4
Марганец	70	90	84	60	70	72,5	-8,2
Кобальт	86	110	80	75	92	65	-7,9
Никель			98			83,5	

### 7.11. Влияние катионов на поглощательную способность атомов алюминия в процентах от величины поглощения металла в отсутствие катиона

Катион	Соотношение кон- центраций $C_{кат}/C_{Al}$		$\Delta G_{Al_2O_3}^0 - \Delta G_{КО}^0$ , ккал/моль
	50 : 1	100 : 1	
Магний	100	133	21
Кальций	100	149	8
Стронций	32	71	-17,3
Барий	65	95	-24,6
Железо	50	63	-131

Примечание. Значения величин стандартного изотермического потенциала окислов алюминия и катиона взяты из [39].

Характер катионного эффекта находится в хорошем соответствии с предложенным механизмом влияний, основанном на термодинамических свойствах окислов и их способности участвовать в восстановительно-окислительном процессе на графитовом стержне. Так, положительное влияние на поглощение атомов железа оказывают лишь те катионы, для окислов которых значение термодинамического критерия  $\delta$  есть величина положительная (см. табл. 7.10) и, наоборот, негативное действие наблюдается для тех катионов, для которых  $\delta$  – отрицательна. Для кадмия, вследствие высокой степени летучести его соединений (окись кадмия при нагревании возгоняется почти не диссоциируя), невозможно участие в восстановительном процессе, т.е. его поведение нейтрально, что и отмечено в эксперименте. Также отмечено негативное действие катиона натрия, но степень его влияния (5 % и также 2,5 %) находится в пределах погрешности определений и можно говорить о его нейтральности.

Абсолютная величина критерия  $\delta$  как и по отношению к магнию, служит критерием степени влияния катионов и по силе позитивного эффекта составляет ряд  $K^{1+}$ ,  $Na^{1+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ , а отрицательного –  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ .

Анализ экспериментальных данных по исследованию влияния некоторых катионов на абсорбцию алюминия (табл. 7.11) приводит к следующему выводу. Несмотря на различие химических и термоди-

намических свойств рассматриваемых элементов – магния, железа, алюминия, характер и степень влияния на их поглотительную способность различных катионов подчинены термодинамической закономерности, основанной на расчете определенных термодинамических величин. Значение последних, а также учет химизма процессов, происходящих на графитовом электротермическом атомизаторе, позволяет выяснить на какой стадии происходят эти влияния с тем, чтобы регулировать их действие.

Таким образом, единый термохимический подход к изучению природы катионных и анионных эффектов при атомно-абсорбционном анализе с электротермическим графитовым атомизатором открывает возможность заранее, с определенной долей вероятности, прогнозировать результат действия со стороны присутствующих в пробе в преобладающих концентрациях элементов и соединений и вносить соответствующие коррективы введением в растворы определенных катионов и анионов или изменением аналитических параметров установки.

### **7.3. Экспериментальные исследования спектроаналитических характеристик рабочих элементов электротермического атомизатора**

В настоящем разделе приводятся результаты экспериментального и попытки теоретического обоснования выбора рабочего элемента атомизатора (РЭА) в зависимости от его конфигурации и энергетических параметров, влияющих на величину регистрируемого аналитического сигнала.

Известно, что традиционная методика выбора основных геометрических параметров стержнеобразных элементов атомизатора базируется, чаще всего, на достижении максимальных аналитических характеристик и не учитывает возможности минимизации потребляемой при этом энергии. Поэтому на практике используются атомизаторы, питаемые от источника энергии мощностью до 10 ... 20 кВт, в то время как эта величина может быть значительно снижена без ухудшения спектроаналитических характеристик РЭА.

Предлагаемый подход к оптимизации энергопотребления рабочим элементом атомизатора основан на анализе уравнения теплового баланса с учетом максимально возможной подводимой энергии (как правило, в режиме отжига рабочего элемента) после достижения максимальной температуры нагрева РЭА.

Подводимая к ЭТА энергия расходуется на излучение и на потери тепла в местах закрепления РЭА за счет теплопроводности. Очевидно, что потребляемая энергия будет минимальна, если сумма названных потерь также будет минимальна. При взятии за основу известного закона распределения температуры вдоль стержня

$$\Delta T = \Delta T_0 e^{-\frac{\chi S}{l\rho c V_0} t}$$

получили соотношения для оптимальной длины нагреваемой части стержня (7.3) и для минимальной величины мощности, подводимой к РЭА (7.4), обеспечивающей в то же время достижение достаточно высоких скоростей нагрева стержня без его термического разрушения:

$$l_{\text{опт}} = \sqrt{\frac{k\chi(T_M - T_H)S}{\varepsilon\sigma T_M^3(T_M + T_H)L}}; \quad (7.3)$$

$$N_{\text{min}} = 2\sqrt{k\varepsilon\sigma\chi L S T_M^3(T_M^2 - T_H^2)}, \quad (7.4)$$

где  $k$  – коэффициент, зависящий от закона распределения температуры вдоль стержня;  $\chi$  – коэффициент теплопроводности материала стержня;  $\varepsilon$  – коэффициент черноты поверхности РЭА;  $\sigma$  – постоянная Стефана-Больцмана;  $S$  – сечение стержня около токоподводящего контакта;  $L$  – периметр поперечного сечения излучающей части РЭА;  $T_M$  – максимально возможная температура нагрева РЭА;  $T_H$  – средняя температура в районе сечения.

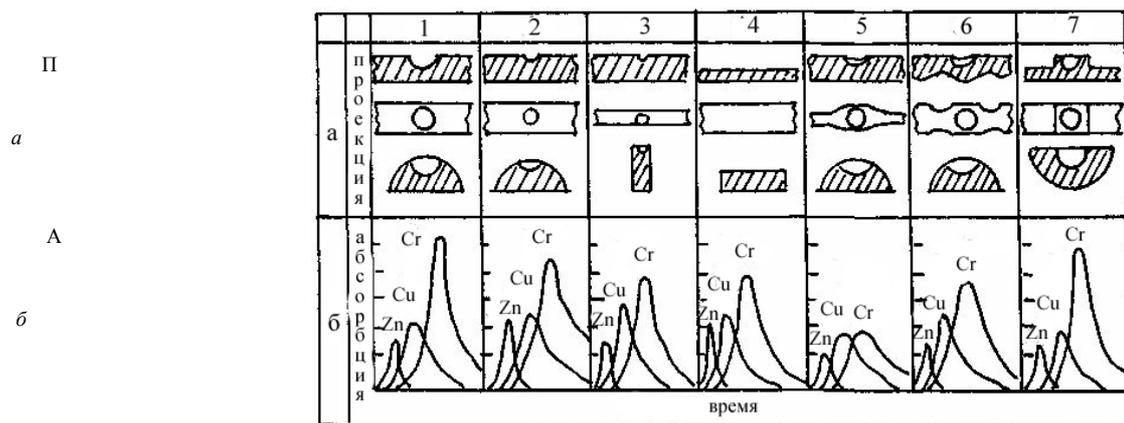
В результате проведенных исследований сделали вывод, что нагреваемую длину стержня рабочего элемента атомизатора можно ограничить размером в 40 мм, а подводимую мощность до 2 ... 2,5 кВт. В последующем РЭА изготавливали из спектральных графитовых стержней диаметром 6 мм и длиной 40 мм.

С целью изучения влияния геометрической формы РЭА на спектроаналитические характеристики были выбраны (см. рис.7.17, а) следующие сечения стержней: сегментальные (с разными размерами кратера на их поверхности) 1 и 2; прямоугольные (стержни Веста) – 3; ленточные – 4; стержни с переменным сечением по длине – 5 – 7.

В качестве примера на рис. 7.17, б приводятся атомно-абсорбционные импульсы при атомизации солей Zn, Cu, Cr с использованием одинаковых температурно-временных характеристик при нагреве РЭА до постоянной максимальной температуры 2800 К.

Как видно из рис. 7.17, наилучшие результаты (положение максимума регистрируемого сигнала и ширина импульса) получены для стержней сегментального сечения с кратером для пробы – 1 и 2.

Из рабочих элементов со сложным переменным сечением лучшие результаты при анализе трудно-летучих элементов были получены при использовании стержня с массивной центральной частью – 7. Следует также отметить, что технология изготовления РЭА проще для стержней типа 1 и 2 [30].



**Рис. 7.17. Проекция сечения стержней (а) и соответствующие им сигналы абсорбции (б)**

По экспериментальным результатам была сделана попытка теоретической оценки влияния размеров и формы РЭА на скорость нагрева и величину конечной температуры при заданной подводимой мощности. При этом исходили из того, что рабочий элемент (угольный стержень) представляет собой проводник сопротивлением  $R$  при длине  $l$ , сечении  $S$  и удельном сопротивлении  $\rho$ , а величина подводимой мощности определяется разностью потенциалов  $U$  на его концах. Анализ уравнения теплового баланса будет выглядеть как:

$$\frac{U^2 S}{\rho(1 - \alpha T) l} dt = c D S l dT, \quad (7.5)$$

где  $c$  – теплоемкость материала стержня;  $D$  – плотность этого материала; для случая постоянной разности потенциалов показывает, что при прочих равных параметрах начальная скорость нагрева обратно пропорциональна квадрату длины рабочего стержня. Исследование уравнения теплопроводности, записанного для случая нагрева центральной части РЭА электрическим током (учитывалась боковая излучающая поверхность стержня), показало, что величина скорости нагрева  $dT/dt$  прямо пропорциональна отношению периметра  $P$  этой части РЭА к его сечению  $S$ , т.е.  $P/S$ . Сравнительная оценка этого отношения для сечения разной геометрической формы приводит к тому, что при одинаковой площади сечения по степени возрастания этого отношения идут следующие формы: круг, квадрат, прямоугольник, кольцо (что соответствует цилиндрической печи), круговой сегмент (1 : 1,6 : 1,8 : 2,5 : 4 : 2,4). Достаточно высокое отношение имеет треугольное сечение.

Таким образом, при одинаковой площади сечения РЭА, изменяя только его геометрическую форму, можно добиться существенного (реально до 2 – 3,5 раза) увеличения скорости нагрева РЭА и величины регистрируемого аналитического сигнала.

Поскольку эксперимент показал, что при прочих равных условиях проведения анализа ряда элементов наилучшие характеристики получаются при использовании РЭА с сегментальным сечением и кратером на его поверхности, то с ним были проведены более детальные исследования кривых переходных процессов нагрева вплоть до 2900 К. При этом использовались варианты как неуправляемого, так и

управляемого нагрева (с применением термостабилизатора). Схема термостабилизатора [9] позволяла не только стабилизировать температуру нагрева угольного стержня, но и менять скорость ее нарастания до устанавливаемого значения. Этот факт позволяет улучшать условия атомизации в каждом конкретном случае, поскольку они определяются не только конечной температурой нагрева РЭА в момент атомизации пробы, но и скоростью нарастания температуры.

Таким образом установили, что при температурах 2240, 2180, 2130, 2070 и 2000 К, меньших чем «базовая», равная 2290 К, (максимальная из всех выбранных температур с одинаковыми скоростями их нарастания, обеспеченная диапазоном работы термостабилизатора) величина максимума поглощения атомами элементов одинакова. На рис. 7.18 в качестве примера приведены кривые поглощения для магния.

Как видно из рис. 7.18, атомизация магния (аналогично и для других элементов) при тех же температурах, но без использования термостабилизатора, идет менее интенсивно (кривые шире) и уже при температуре 2070 К максимум кривой поглощения значительно убывает и смещается по времени. Это говорит об уменьшении плотности атомного пара над атомизатором в единицу времени.

При проведении эксперимента контроль температуры стержня осуществлялся по световому потоку, излучаемого с нагреваемой поверхности. Приемником светового потока являлся фоторезистор ФСК-1. Температура поверхности стержня измерялась пирометром «Проминь». Сигнал с фоторезистора регистрировался запоминающим осциллографом С8-9А, сетка экрана которого была предварительно проградуирована по шкале Кельвина [31].

В результате эксперимента установлено: различные участки стержня (особенно в районе кратера) нагреваются с различной скоростью; кривые нагрева стержня на участке изменения температуры, соответствующей атомизации большинства элементов (Zn, Pb, Ag, Mg, Cu, Cr, Mn, Cd и др.), близки к линейным (9, рис. 4).

Чувствительность определения для разных элементов возрастает от 1,5 до 2,8 раза. При этом сама кривая нагрева с достаточной степенью точности может быть аппроксимирована известной зависимостью вида

$$T = T_m - (T_m - T_0)e^{\beta t} \quad (7.6)$$

или ее разновидностью, например

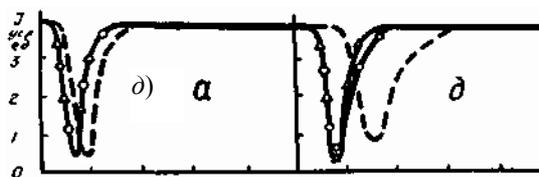
$$T = T_m - (T_m - T_0)e^{\beta(t-\tau)}, \quad (7.7)$$

где  $T_m$  – максимальная температура, соответствующая заданным условиям подведения мощности к атомизатору;  $T_0$  – начальная температура процесса атомизации;  $\beta$  – величина, характеризующая скорость нагрева;  $\tau$  – время задержки.

$I$ , ус.  
ед

2

а)



б)

в)

г)



щения времени очистки стержня от основы при анализе сложных объектов; он прост в изготовлении и эксплуатации.

Возможности этого атомизатора еще не исчерпаны. Для их выявления целесообразно изучение распределения атомов в поглощаемом облаке. Знание распределения атомов необходимо для оптимизации условий атомизации и выяснения механизма процессов, формирующих аналитический сигнал [56, 68]. Одним из путей управления плотностью атомного пара в облаке над открытой поверхностью графитового стержня является использование терморегуляторов, позволяющих стабилизировать конечную температуру нагревания стержня [38] и существенно увеличить скорость нагревания, что обеспечивает возрастание абсорбционного сигнала.

Ниже приводятся результаты исследования влияния скорости нагревания угольного стержня на формирование облака атомных паров и на основные характеристики работы атомизатора для элементов различной летучести. В качестве атомизатора использовали графитовый стержень выбранной конфигурации (разд. 7.3)

В отличие от ранее предложенных конструкций [32] с целью стандартизации и максимального увеличения скорости нагревания графитового стержня управление работой атомизатора осуществляли тиристорным терморегулятором с фотоэлектронной обратной связью (разд. 7.1).

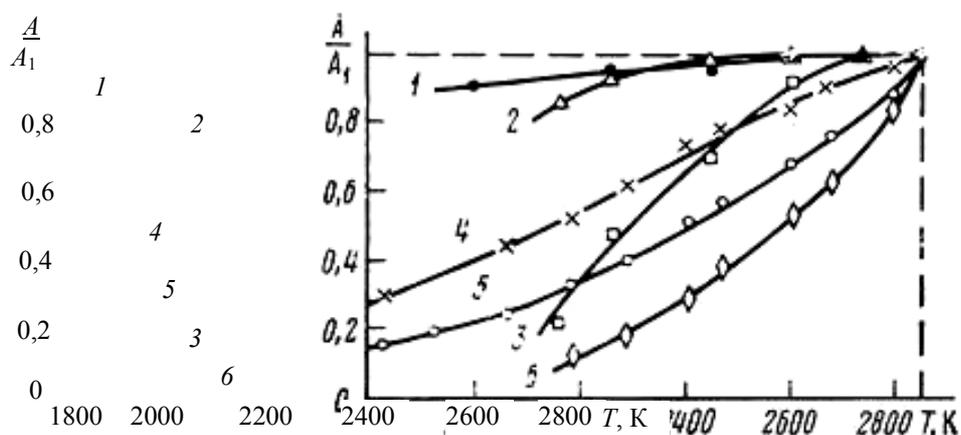
Изменение глубины обратной связи позволяет задавать любые конечные стабилизированные температуры стержня от 1300 до 3000 К при максимальной скорости нагревания до 5000 К/с. В отсутствие терморегулятора достижение таких скоростей невозможно из-за быстрого разрушения графитового стержня.

Наличие терморегулятора в цепи питания атомизатора позволяет в больших пределах изменять скорость его нагревания при заданной конечной температуре. В работе использовали азотнокислые растворы цинка, меди и хрома с концентрациями 0,05; 0,5 и 1,5 мкг/мл соответственно. Перечисленные элементы выбраны в соответствии с их положением в ряду летучести по Русанову [62]. Объем пробы раствора, помещаемой в кратер, составлял 3 мкл.

Атомизацию проводили при двух средних скоростях нагревания 280 и 2100 К/с. Последнюю обеспечивали включением терморегулятора. Конечную температуру 2490 К и расход аргона 32 л/ч поддерживали постоянными. Зондирование пространства над графитовым стержнем, расположенным параллельно лучу, как это обычно имеет место при применении аналогичных атомизаторов [5, 4], в отличие от работы [60] проводили в интервалах от 2 до 40 мм по вертикали и от -8 до +8 мм по горизонтали относительно оси стержня. Диаметр светового пучка составлял 1 мм. Наличие неселективных помех проверяли по появлению поглощения на линиях других элементов, близких по длине волны к аналитическим линиям.

На рис. 7.19, в качестве примера, представлены зависимости абсорбционного сигнала цинка, меди и хрома от температуры. Видно, что с ростом конечной температуры нагревания стержня атомизатора абсорбционный сигнал атомов всех изученных элементов возрастает. Однако по мере нарастания конечной температуры рост абсорбционного сигнала атомов цинка при малой скорости нагревания существенно замедляется, для меди и хрома такого явления не наблюдается (рис. 7.19, кривые 4 – 6). При высокой скорости нагревания повышение температуры приводит к стабилизации абсорбционного сигнала для всех рассматриваемых элементов (рис. 7.19, кривые 1 – 3).

Сопоставление зависимостей атомного поглощения от температуры и степени испарения элемента со стержня при атомизации позволило выбрать минимальную температуру, обеспечивающую не только полное испарение труднолетучего хрома, но и достаточную величину абсорбционного сигнала. Это значение оказалось равным 2490 К. Расход аргона, равный 32 л/ч, выбран по наилучшей воспроизводимости определений рассматриваемых элементов.

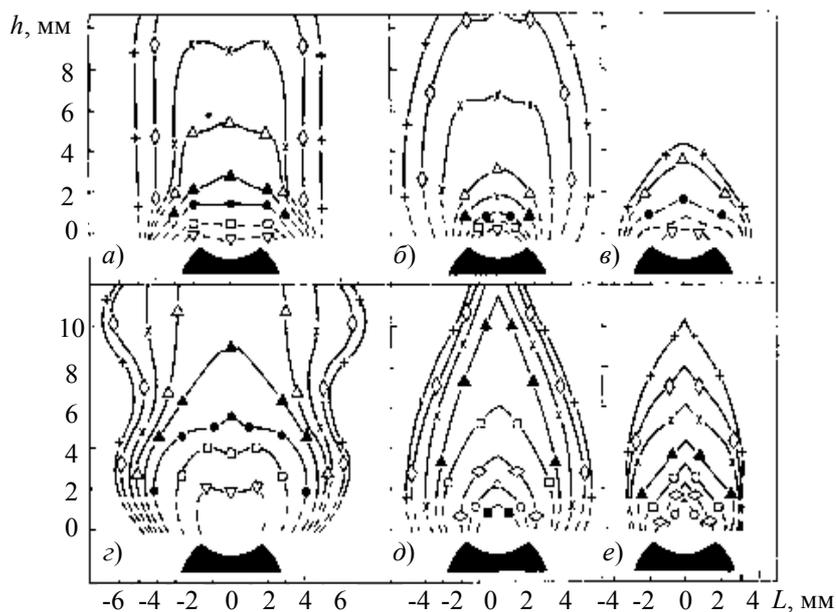


**Рис. 7.19. Изменение относительной величины абсорбционного сигнала цинка, меди и хрома при увеличении конечной температуры нагревания графитового стержня на высоте 2 мм от его поверхности без терморегулятора при малых скоростях нагревания (4 – 6) и при предельной скорости нагревания 2100 К/с (1 – 3). За  $A_1$  принят сигнал, полученный во всех случаях для конечной температуры стержня 2850 К**

Для выявления оптимальных условий анализа и получения наглядной картины работы атомизатора в различных режимах исследовали распределение величины абсорбционного сигнала атомов цинка, меди и хрома в пространстве около стержня. Результаты, полученные при выбранной температуре, представлены на рис. 7.20 и в табл. 7.12. Из них следует, что независимо от скорости нагревания по мере

**7.12. Геометрические размеры облака атомного пара, полученные для режимов работы атомизатора с терморегулятором (II) и без него (I) (Конечная температура графитового стержня 2490 К)**

Элемент	Ширина облака, мм			Высота облака, мм		
	I	II	II/I	I	II	II/I
Цинк	11,0	14,0	1,3	16,0	36,2	2,3
Медь	10,2	10,5	1,0	13,5	26,5	1,9
Хром	7,5	7,0	0,9	4,5	10,0	2,3



**Рис. 7.20. Пространственное распределение абсорбционного сигнала атомов элементов над графитовым стержнем, расположенным параллельно лучу:**

*a – в* – без терморегулятора, средняя скорость нагревания 280 К/с;

*г – е* – с терморегулятором, средняя скорость нагревания 2100 К/с

Конечная температура нагревания стержня 2490 К. Условные обозначения сигналов *A* различной величины: + – 0,05,  $\diamond$  – 0,1; X – 0,2;  $\Delta$  – 0,3;  $\blacktriangle$  – 0,4;

$\bullet$  – 0,5;  $\square$  – 0,6;  $\square$  – 0,7;  $\diamond$  – 0,8;  $\circ$  – 1,0;  $\bullet$  – 1,2

уменьшения летучести от цинка к хрому уменьшаются и размеры облака атомного пара, оцененные по границам пространства, в котором абсорбционный сигнал равен или превышает 0,05.

Для каждого из рассматриваемых элементов наблюдается характерная форма кривых с одинаковыми значениями абсорбционного сигнала. Из рис. 7.20 видно, что если для легколетучего цинка форма изолиний вблизи от поверхности стержня атомизатора примерно повторяет форму сечения кратера, то при переходе к меди и особенно к хрому наблюдается все большая локализация атомных паров над центром кратера.

Во всех рассматриваемых случаях плотность атомных паров в облаке повышается с приближением к поверхности стержня. Так, относительное увеличение абсорбционного сигнала при снижении аналитической зоны над поверхностью стержня от 4 до 2 мм составляет без терморегулятора для цинка, меди и хрома 1,3; 1,5 и 3,0 соответственно, а с применением терморегулятора 1,2, 1,4 и 1,9 соответственно. Для постоянной высоты, при переходе к большей скорости нагревания, по мере уменьшения летучести от цинка к хрому также наблюдается относительное возрастание абсорбционного сигнала и относительное уменьшение длительности импульса (табл. 7.13).

**7.13. Значения длительности ( $\tau$ ) и величины сигнала (*A*) абсорбционного сигнала, полученные с применением терморегулятора (II) и без него (I) на высоте 2 мм от поверхности угля**

(Конечная температура нагрева 2490 К)

Термоусловия	Цинк		Медь		Хром	
	$\tau$ , с	<i>A</i>	$\tau$ , с	<i>A</i>	$\tau$ , с	<i>A</i>
I	0,32	0,480	1,04	0,396	1,00	0,270
II	0,19	0,700	0,45	1,060	0,40	0,890

П/Л	0,60	1,460	0,43	2,680	0,40	3,300
-----	------	-------	------	-------	------	-------

Интересно отметить характерную черту – для средне- и труднолетучих элементов (меди и хрома) в отличие от легколетучего цинка сохраняется постоянная ширина облака атомных паров независимо от скорости нагревания стержня при постоянной, конечной температуре.

Как показывают результаты эксперимента, применение терморегулятора приводит во всех случаях к увеличению абсорбционного сигнала (рис. 7.20, табл. 7.13). Наблюдаемое явление связано со значительным увеличением скорости нагревания графитового стержня и как следствие этого с уменьшением времени перевода пробы в газообразное состояние. Последнее приводит к увеличению плотности атомных паров. Сохранение особенностей распространения атомных паров в ряду цинк, медь, хром как при атомизации с терморегулятором, так и без него связано, очевидно, с единым механизмом поступления атомов в зону прохождения луча.

Процесс атомизации включает в себя две стадии. Первая – испарение пробы, при котором определяемый элемент переходит в газовую фазу в форме молекул с их последующей диссоциацией [1] или восстанавливается до металла непосредственно на поверхности графитового стержня [66]. Вторая стадия – формирование облака атомных паров, также сопровождающаяся химическими реакциями. Согласно данным работ [49, 21], в основе процессов формирования атомного облака лежат диффузия, термодиффузия и конвекция, величина которых пропорциональна градиенту температуры ( $dT/dx$ ). Последний в рассматриваемом случае зависит непосредственно от скорости нагревания стержня ( $dT/dt$ ).

Влияние этих процессов на величину абсорбционного сигнала зависит от скорости нагревания графита и конечной температуры, от летучести определяемого элемента и скорости потока аргона. Определение средних скоростей вертикального и горизонтального переноса атомов, проведенное по осциллограммам начала появления абсорбционного сигнала на рассматриваемых высотах и в соответствующих точках по горизонтали, показало следующее. При средней скорости нагревания графита 280 К/с скорости переноса атомов, вызванные конвективным потоком и вертикальной составляющей диффузионного потока в интервале высот от 1,5 до 2,5 мм над стержнем, составляют для цинка, меди и хрома 33,3; 10,0 и 3,7 мм/с соответственно, а скорости горизонтальной составляющей диффузионного потока на высоте 2 мм и расстоянии от 2 до 3 мм относительно центра факела (зона за кратером) – соответственно 20, 5,6 и 3,6 мм/с. При средней скорости нагревания графита 2100 К/с скорости вертикального переноса атомов на той же высоте составляют для цинка, меди и хрома соответственно 59,0, 33,3 и 14,0 мм/с, а горизонтального переноса – 83,0, 26,7 и 20,0 мм/с. Полученные результаты хорошо согласуются и с формой кривых постоянного абсорбционного сигнала (рис. 7.20): по мере повышения скорости нагревания стержня процесс образования облака атомных паров все более приобретает характер взрыва аналогично атомизации с помощью лазера [17]. Увеличивается вынос атомов во всех направлениях и, в частности, в боковые от светового луча зоны, что особенно характерно для легколетучих элементов.

Несмотря на увеличивающийся вынос атомов в боковые зоны, использование больших скоростей нагревания с применением терморегулятора оправдано тем, что уже при сравнительно малых конечных температурах стержня (рис. 7.19) достигаются практически такие же значения абсорбционного сигнала, которые получаются в отсутствие терморегулятора при предельных для графита температурах. В последнем случае резко сокращается число рабочих циклов стержня и он быстро разрушается.

При температуре выше 2490 К и предельной скорости нагревания (терморегулятор включен) рост абсорбционного сигнала легко- и среднелетучих элементов, как было отмечено ранее (рис. 7.19, кривые 1, 2), значительно замедляется, так как основная масса пробы испаряется до того, как стержень нагревается до конечной температуры. Для труднолетучих элементов, таких как хром (рис. 7.19, кривая 3), замедление роста абсорбционного сигнала и дальнейшее насыщение сигнала достигается при температуре, большей, чем в случае цинка и меди, что связано с более высокой температурой его атомизации.

При оценке оптимальных условий работы атомизатора, оснащенного терморегулятором, оказалось, что для атомизации на открытой поверхности графитового стержня характерно наличие неселективных помех. Они появляются и в отсутствие пробы на стержне без пиролитического покрытия, когда его температура превышает 2870 К из-за образования дыма, представляющего собой мельчайшие частицы углерода [4]. По осциллограммам установлено, что появление таких помех в процессе нагревания атомизатора до конечной температуры 2970 К начинается через 1 ... 1,5 с после включения атомизатора. При этом время существования абсорбционного сигнала легко- и труднолетучих элементов (цинк и хром) даже при больших концентрациях составляло соответственно 0,3 и 0,6 с. Это показывает, что неселективные помехи графитового атомизатора практически не влияют на абсорбционный сигнал элементов рассматриваемой летучести. Применение терморегулятора, способствующего получению предельных

для исследуемых элементов абсорбционных сигналов при температурах, меньших 2870 К (рис. 7.19), полностью исключает неселективные помехи графитового атомизатора.

Проведенные исследования позволили установить, что наивысшая чувствительность достигается, когда наблюдаемая зона облака расположена непосредственно вблизи стержня. Для меди и хрома наиболее выгодна зона, расположенная непосредственно над центром кратера, а для легколетучего цинка, особенно при больших скоростях нагревания атомизатора, зона, смещенная к границе кратера. Для элементов различной летучести существуют оптимальные конечные температуры графитового стержня, зависящие от скорости нагревания и от высоты прохождения светового луча над стержнем. В частности, для

высоты 2 мм такие температуры, позволяющие получить максимальный абсорбционный сигнал при средней скорости нагревания стержня 2100 К/с, оказались равными 2620 К для цинка и меди и 2750 К для хрома.

Предел обнаружения, рассчитанный по 2s-критерию, составил, например, для цинка, меди и хрома соответственно с терморегулятором –  $3,5 \cdot 10^{-13}$ ,  $8,0 \cdot 10^{-11}$  и  $5,0 \cdot 10^{-10}$  г, без терморегулятора (конечная температура атомизатора 2850 К) –  $4,2 \cdot 10^{-13}$ ,  $1,8 \cdot 10^{-10}$  и  $1,0 \cdot 10^{-9}$  г. Относительные стандартные отклонения единичного определения составили: для цинка – 0,015 (для концентрации  $c = 0,02$  мкг/мл), для меди – 0,025 ... 0,030 ( $c = 0,2$  мкг/мл), для хрома – 0,035 ... 0,040 ( $c = 0,5$  мкг/мл).

Таким образом, исследование пространственного распределения атомов цинка, меди и хрома над графитовым стержневым электротермическим атомизатором, расположенным параллельно лучу первичного излучения показало, что геометрические размеры облака атомных паров и величина абсорбционного сигнала монотонно зависят от летучести элементов и скорости нагревания атомизатора. Применение терморегулятора, обеспечивающего высокую скорость нагревания стержня, приводит к локализации паров пробы над кратером в графитовом стержне, особенно для элементов средней и низкой летучести, и способствует увеличению абсорбционного сигнала и устранению помех от неселективного поглощения. Исследование позволило найти оптимальные температуры и высоту просвечивающего луча над стержнем, определить значения абсолютных пределов обнаружения целого ряда элементов.

### 7.5. Особенности сушки пробы при атомно-абсорбционном определении элементов в жидких пробах

В работе [10] было установлено, что наибольший аналитический сигнал при анализе жидких проб (водные растворы неорганических солей, кислот, оснований и др.) получен при использовании в качестве рабочего элемента электротермического атомизатора (ЭТА) графитового стержня сегментального сечения с кратером для пробы.

В экспериментах, результаты которых описаны ниже, использовали графитовый стержень длиной 50 мм специальной формы (рис. 7.21). В нем, для локализации температуры и сухого остатка пробы, в средней части имеется поперечный вырез и конусообразный кратер глубиной 1,5 мм и внешним диаметром 3,5 мм. При этом минимальное поперечное сечение стержня составляет 3,6 мм.

Исследовались факторы, влияющие на формирование сигнала, в начальной стадии обработки жидкой пробы – ее сушке.

На рис. 7.22 показаны увеличенные поверхности графитового ЭТА с сухим остатком, образовавшимся после сушки 3 мл раствора, приготовленного из азотнокислых солей хрома и цинка с концентрацией 0,5 и 0,025 мкг/мл, соответственно, и при различных скоростях нагрева рабочего элемента ЭТА.

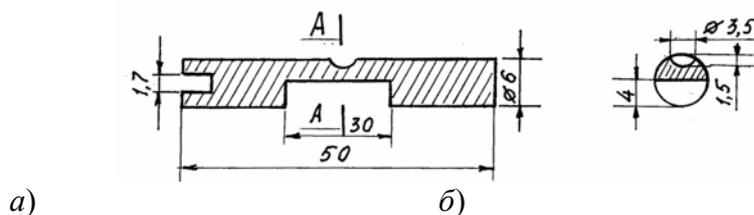
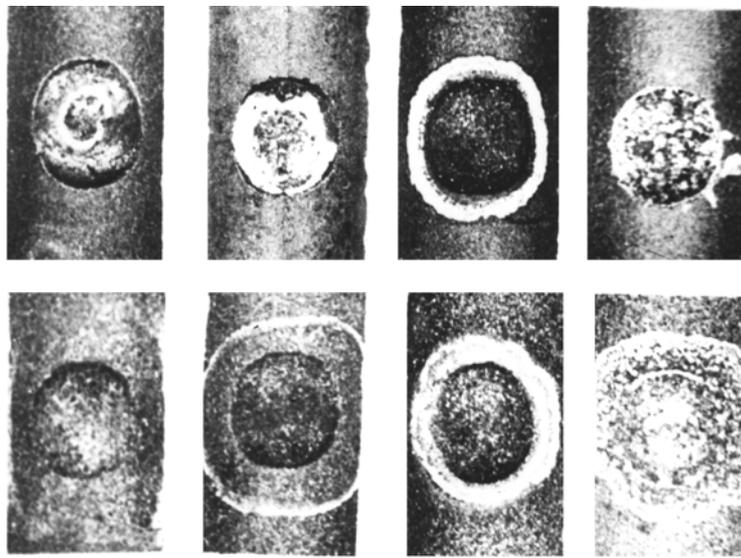


Рис. 7.21. Продольное (а) и поперечное (б) сечения графитового стержня



а)                      б)                      в)                      г)

**Рис. 7.22. Характер сухого остатка пробы при различных скоростях ее сушки:**

*а* – комнатная температура; *б* – 4 град/с;  
*в* – 27 град/с; *г* – 35 град/с; верхний ряд – хром, нижний – цинк

Как известно, в обычных условиях сушки жидкой пробы на поверхности атомизатора за счет теплового контакта с нагреваемой подложкой принят медленный нагрев и удаление растворителя. При этом можно считать, что поверхностный градиент температуры практически отсутствует, и вся площадь, занятая пробой, разогревается одновременно.

Также известно, что нагревание, в большинстве случаев, способствует улучшению физического смачивания. Это означает, что при медленном повышении температуры в процессе сушки жидкая проба, нанесенная на «холодную» поверхность атомизатора, под действием возникающей движущей силы начнет растекаться и, в итоге, площадь, смоченная жидкой пробой, увеличится. Одновременно с растеканием будут протекать и другие физико-химические процессы, и, в первую очередь, испарение растворителя, т.е. непрерывно будут меняться поверхностное натяжение на границе фаз, объем жидкости, состав жидкой фазы. В результате на всей площади, смоченной пробой, образуется сухой осадок с неравномерным распределением по поверхности (и в объеме, если материал атомизатора имеет пористую структуру) и неоднородной структурой в виде сплошного слоя, либо в виде множества отдельных микрочастиц различных размеров (рис. 7.22, *а*).

Из литературных источников известно, что при использовании обычных атомизаторов, например, трубчатых печей, перепад температуры вдоль их поверхности даже в стационарных условиях относительно велик. Поскольку измерение поглощения атомами определяемого элемента соответствует моменту атомизации, которому предшествует испарение анализируемого вещества, то распределение пробы на стадии атомизации на достаточно протяженном участке поверхности атомизатора и различие размеров частиц в условиях значительного градиента температур неизбежно приводит к увеличению длительности процесса испарения всей массы анализируемого вещества, к изменению условий испарения. При этом эффективность образования атомного пара уменьшается и, следовательно, снижается как амплитудная, так и интегральная величины аналитического сигнала. Изменение этих величин особенно сказывается для атомизаторов открытого типа. Кроме того, в указанных условиях испарения возрастают помехи, обусловленные переконденсацией и некоторыми другими явлениями.

Задачей эксперимента являлось:

- а) получение компактно отложенного сухого остатка пробы вокруг наиболее горячей зоны рабочего элемента ЭТА и равных условий для испарения всей массы пробы;
- б) получение как можно более мелкой структуры с большей однородностью всего сухого остатка, что обеспечивало бы равномерный прогрев и полное испарение пробы;

в) уменьшение влияния состава пробы на результаты анализа, т.е. повышение его точности, что можно достичь испарением пробы с окраинных участков в уже прогретую аналитическую зону над поверхностью испарителя.

В результате проведенных исследований было установлено, что получение и отложение сухого остатка жидкой пробы, внесенной на «холодную» поверхность рабочего элемента ЭТА, в виде полосы (ленты) может быть реализовано при разогреве поверхности атомизатора со скоростью 25 ... 30 град/с. При этом образуется довольно ровный слой вещества с плотной упаковкой достаточно мелких кристаллов; лишь внешний контур полосы (ленты) обрамлен более крупными кристаллами осадка и может иметь ломаный характер (рис. 7.22, б, в).

Объяснение указанному фактору образования сухого остатка в виде полосы (ленты) при быстром нагреве поверхности ЭТА, по-видимому, может быть дано перераспределением вещества, растворенного в жидкости, по площади испарителя-атомизатора. Известно [22], что при различии температур в разных участках жидкого слоя возникает движущая сила растекания, которая пропорциональна градиенту поверхностного натяжения жидкости. В результате возникает поток жидкости в смачивающей пленке, и этот эффект называется термо-капиллярным. При достаточно большом градиенте температуры вдоль поверхности атомизатора, который особенно велик в нестационарных условиях разогрева большинства известных типов ЭТА, жидкость начинает перетекать вдоль направления градиента температуры, а движущая сила, возникающая под действием термокапиллярного эффекта, может намного превысить движущую силу растекания. Направление действия движущей силы определяется, как известно, природой жидкости, твердого тела и окружающей среды [67]. В условиях непрерывного испарения это приводит, с одной стороны, к перераспределению жидкости вместе с растворенным веществом, с другой стороны, к ограничению зоны отложения сухого остатка вокруг наиболее горячей точки атомизатора (осадок при этом отлагается симметрично при условии, что жидкая проба и температурные поля также симметричны относительно некоторой точки).

В результате одновременного протекания процессов испарения, гидролиза и кристаллизации непрерывно изменяется состав жидкой фазы, а дополнительное действие термокапиллярного эффекта приводит к тому, что плотность сухого остатка будет перераспределяться, концентрируясь, в зависимости от содержания вещества в растворителе, в форме непрерывной (сплошной слой) или кусочно-непрерывной (отдельные микрочастицы или скопления частиц, равномерно распределенные по площади) полосы (ленты).

Таким образом, эксперимент показал, что в результате увеличения скорости нагрева атомизатора в процессе сушки создаются благоприятные условия для наиболее эффективного протекания последующих процессов испарения и атомизации пробы, что позволяет создать более плотное облако атомных паров над поверхностью атомизатора и, как следствие, увеличить чувствительность определения элемента. Однако увеличение скорости нагрева выше некоторого значения может привести, с одной стороны, к потерям пробы из-за интенсивного испарения и разбрызгивания жидкости в первоначальный момент сушки, с другой стороны, к образованию крупных кристаллических отложений, сложившихся в результате быстрого испарения и термокапиллярного эффекта (см. рис. 7.22, з), которые способны исказить и замедлить процесс последующего испарения пробы при ее атомизации.

Далее, в качестве примера, приведем результаты исследования влияния скорости сушки жидкой пробы на величину поглощательной способности атомов хрома и цинка, т.е. элементов, резко отличающихся по своему поведению и характеристикам при электротермической атомизации, на установке с атомизатором открытого типа [9].

Был выбран следующий режим работы: время сушки 10 с, стадии термической обработки 20 с, атомизации 2 с; температура атомизации для хрома 2770 К и для цинка 2470 К, скорость нагрева атомизатора для хрома и цинка 5500 К/с, температура термической обработки для хрома 1500 К, для цинка 750 К. Запись динамики изменения температуры на стадии сушки осуществляли на самописце Endin 620.01 с помощью термодпары ХА. Регистрация аналитического сигнала проводилась по амплитудному методу на осциллографе С8–9А. Результаты влияния скорости сушки на величину поглощательной способности, усредненные по пяти параллельным измерениям, приведены в табл. 7.14.

Неравномерное распределение пробы в виде отдельных, довольно крупных кристаллических отложений, приводит к дискретному характеру испарения частичек пробы в условиях пространственной температурной неоднородности атомизатора и, следовательно, снижает эффективность испарения и атомизации пробы. Как показали исследования, указанные факторы начинают проявляться при скорости нагрева выше 30 град/с (см. табл. 7.14).

На основе проведенных исследований были разработаны методики определения ряда элементов в питьевых водах, водах рек и водоемов, промышленных и сельскохозяйственных сточных водах. Некоторые метрологические характеристики из разработанных методик приводятся в табл. 7.15.

При этом градуировочные графики, построенные в координатах поглощательная способность – концентрация определяемого элемента, линейны в пределах 1,5 – 2 порядков концентрации. Относительные пределы обнаружения при объеме пробы 3 мкл составляют  $10^{-8} \dots 10^{-6} \%$  при воспроизводимости определений, характеризуемой относительным стандартным отклонением 0,04 – 0,09.

#### 7.14. Влияние скорости сушки жидкой пробы на величину поглощательной способности элементов

Скорость нагрева рабочего элемента ЭТА, °С/с						
	0*	4	20	27	30	35**
Поглощательная способность						
Хром	0,23	0,27	0,50	0,64	0,52	0,50
Цинк	0,21	0,22	0,23	0,29	0,29	0,25

\* Сушка пробы осуществлялась естественным способом при температуре окружающей среды 25 °С в течение 30 мин.

\*\* Сушка пробы при нагреве сопровождалась бурным кипением жидкости.

#### 7.15. Метрологические характеристики методик анализа

Элемент	Длина волны, нм	Используемый рабочий интервал концентраций, мкг/мл	Относительное стандартное отклонение
Медь	324,7	0,005...0,07	0,06...0,11*
Кобальт	240,7	0,05...0,50	0,07...0,09
Хром	357,9	0,10...1,60	0,06...0,08
Железо	248,3	0,05...0,50	0,06...0,09
Марганец	279,5	0,03...5,00	0,06...0,09
Цинк	213,9	0,01...0,07	0,04...0,06

\* Для нижней границы интервала.

Таким образом, предлагаемый способ сушки жидкой пробы позволяет увеличить чувствительность определения различных элементов по сравнению с атомизаторами типа нить Веста, печи Массмана в 1,4 – 2,5 раза и, как показали испытания, на 30 ... 50 % снизить влияние основы, в 2 – 3 раза снизить величину неселективного поглощения и уменьшить зависимость величины аналитического сигнала от степени деградации поверхности атомизатора в процессе его эксплуатации. При этом за счет сокращения времени сушки на 10 ... 15 с сокращается время, затраченное на проведение анализа.

#### 7.6. Способ повышения воспроизводимости получения сухого остатка пробы для атомной абсорбции

При разработке атомно-абсорбционных спектрофотометров на базе монохроматоров ДМР–4, от спектрофотометра СФ–4 с электротермической атомизацией пробы в качестве рабочего элемента атомизатора использовались угольные стержни различного профиля и сечения. В работе [11] приводились результаты исследований на одном из таких рабочих элементов атомизатора (РЭА) факторов, влияющих на формирование сигнала, в начальной стадии обработки

жидкой пробы – ее сушке. При этом, для получения воспроизводимого сухого остатка пробы, РЭА используемой конструкции имел для локализации жидкой пробы кратер, а эффективным способом сушки был признан скоростной нагрев, сопровождающийся термокапиллярным эффектом.

Однако большинство коммерческих приборов как отечественного производства, например, С–112, так и зарубежных фирм – Perkin Elmer, Hitachi и т.п. применяют, в основном, в качестве РЭА угольную печь – цилиндрическую графитовую трубку определенных размеров с гладкой внутренней поверхностью.

При этом в аналитической практике применяется несколько способов сушки пробы перед ее атомизацией. Например, в одном из них пробу вносят на охлажденную до комнатной температуры поверхность РЭА, а затем, путем нагрева РЭА ее сушат и, в дальнейшем, проводят атомизацию [34]. В других – пробу наносят на поверхность РЭА, предварительно нагретую до температур в диапазоне 180 ... 300 °С [53]. Однако, воспроизводимость результатов анализа в обоих приведенных случаях остается недостаточной, так как вследствие растекания пробы по гладкой поверхности или ее поглощения поверхностью атомизатора (в первом способе), проба не всегда полностью испаряется в период цикла атомизации. Кроме того, при использовании проб разного объема и температурной неоднородности атомизатора, не удается получить линейности градуировочных графиков. Не исключаются снижение эффективности и воспроизведения получения сухого остатка при введении пробы и по второму способу – при помещении пробы на разогретую до 180 ... 200 °С и выше поверхность РЭА, что приводит к уменьшению чувствительности и росту погрешности определения.

Цель проведенных исследований – получение воспроизводимого сухого остатка пробы, увеличение чувствительности и снижение погрешности определения элементов.

Анализ литературных источников, посвященных термодинамике процесса сушки, например [63], позволил нам применить так называемый "режим пленочного кипения". Этот режим характеризует такое состояние кипения жидкости, когда между ней и источником нагрева образуется и существует сплошная паровая прослойка (в отличие от обычного пузырькового кипения). Паровая прослойка и позволяет избежать потерь сухого остатка жидкой пробы.

Для различных жидкостей и материалов контактирующих с ней поверхностями существуют свои температуры, необходимые для «режима пленочного кипения» [64]. При этом достижение названного режима облегчается при использовании недогретой жидкости, т.е. температура вносимой жидкой пробы меньше температуры кипения жидкости-растворителя. Следует отметить, что установлению пленочного кипения предшествует переходная, крайне неустойчивая зона и период пузырькового кипения, которые при температурах стенки РЭА, меньших температуры «режима пленочного кипения», сопровождаются интенсивным испарением и разбрызгиванием пробы.

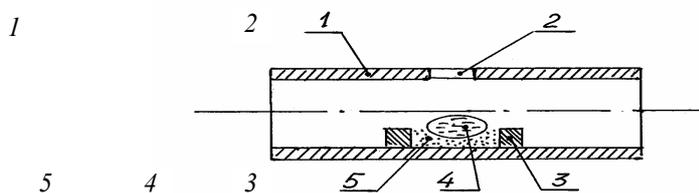
Проведенные в лаборатории исследования при контакте водных растворов ряда неорганических веществ с графитовой поверхностью, показали, что эти зоны расположены в диапазоне от 180 ... 200 °С

до 320 ... 360 °С. Поэтому, с целью обеспечения проведения «режима пленочного кипения» для возможно большего числа жидких веществ, нами был выбран нижний предел температуры стенки РЭА, в предлагаемом способе сушки пробы, равный 370 °С. Верхний предел был ограничен температурой в 450 °С из-за того, что при дальнейшем повышении температуры поверхности атомизатора возможны интенсивные потери определяемого элемента за счет испарения и выноса из атомизатора вместе с парами растворителя.

Исследования также показали, что вскипание жидкости в «режиме пленочного кипения» обладает, в сравнении с обычным режимом, гораздо лучшей воспроизводимостью, сам режим кипения делается устойчивым, стабилизируется. В состоянии пленочного кипения капля жидкости весьма подвижна и чувствительна к поверхностной и температурной неоднородности. Поэтому в традиционных цилиндрических печах невозможно выполнение условий для пространственной фиксации вносимой пробы, в результате чего происходит частичная или полная потеря пробы через открытые концы печи. Поэтому, для сохранения стабильных пространственных условий при отложении сухого остатка пробы, мы предлагаем установить на внутренней поверхности печи симметрично, с двух сторон от точки размещения пробы, вкладыши высотой не менее 1,5 мм. Такая высота обусловлена тем, чтобы пробы, объемом более 5 ... 10 мкл, не смогли их преодолеть (см. рис. 7.23)

Таким образом, фиксированное положение жидкой пробы внутри печи, находящейся в состоянии пленочного кипения, позволяет с высокой точностью воспроизводить процесс образования сухого остатка на поверхности печи, обеспечивая тем самым, стабильные условия дальнейшего его испарения при атомизации.

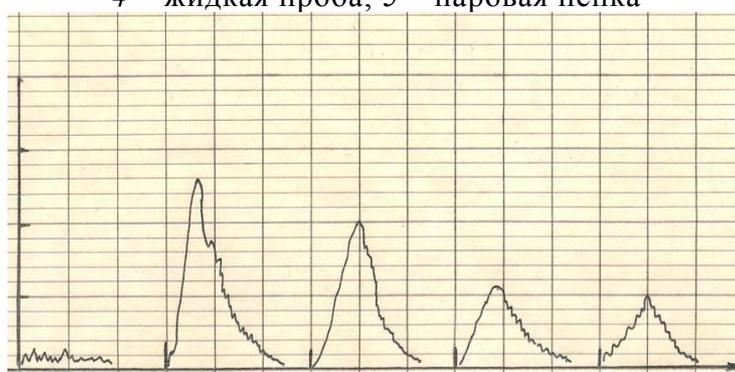
На рис. 7.24 приводятся сравнительные результаты определения кобальта (одного из группы, отобранных для исследования, элементов) атомно-абсорбционным методом на приборе С-112 при различных режимах сушки жидкой пробы.



**Рис. 7.23. Фиксация жидкой пробы в графитовой печи:**

1 – печь; 2 – отверстие для ввода пробы; 3 – вкладыши;  
4 – жидкая проба; 5 – паровая пенка

А



а) б) в) г) д) τ

**Рис. 7.24. Определение кобальта при различных условиях сушки пробы:**

температура нагрева стенок печи: а – 500 °С; б – 370 °С;  
в – 160 °С; г – 50 °С; д – 25 °С

В серийную графитовую печь, симметрично отверстия для введения пробы, установили вкладыши сегментного сечения, выполненные из материала печи (графита). Высота вкладышей 1,5 мм, расстояние между ними 6 мм. Раствор кобальта концентрацией 0,5 мкг/мл готовили из базового раствора, составленного на основе азотнокислой соли. С помощью микрошприца анализируемый раствор объемом 5 мкл вносили в печь, нагретую от 25 до 500 °С, и проводили измерения по программе: сушка, термическая обработка, атомизация. Температура атомизации 2500 °С, время – 6 с; температура термической обработки – 1100 °С, время – 15 с. Регистрировали аналитический сигнал с помощью компенсационного самописца К-201. Температуру печи на стадии предварительного подогрева и сушки контролировали с помощью термопары ХА.

Результаты анализа при температуре печи, в момент осаждения пробы, равной 25 °С (обычный способ) и 50 °С показаны на рис. 7.24, д и г. При этом сушку пробы проводили в две стадии: подъем температуры до 100 °С за 10 с и выдержка при этой температуре в течение 10 с. Результаты анализа, проведенного по общепринятой методике с предварительным нагревом поверхности РЭА до стационарной температуры, соответствующей температуре испарения растворителя пробы, а затем внесение пробы на эту поверхность показаны на рис. 7.24, в. При увеличении температуры до 500 °С (рис. 7.24, а) произошла полная потеря пробы в момент сушки.

Результат анализа с использованием предлагаемого метода сушки и фиксации пробы показан на рис. 7.24, б. Сравнение полученных результатов показывает, что пик поглощения увеличился примерно

35 % по отношению к условиям рис. 7.24, в и более, чем на 200 % по сравнению с обычным способом электротермической атомизации (рис. 7.24, д).

Расчет относительного стандартного отклонения по 10 параллельным измерениям показал, что погрешность определения при ручной дозировке снизилась в 1,8 раза.

Таким образом, предлагаемая методика позволяет устранить возможное растекание пробы, проникновение ее в стенку печи, обеспечивает отложение сухого остатка пробы на ограниченном участке атомизатора, что приводит к увеличению чувствительности примерно в 1,4 раза и снижению погрешности примерно в 1,8 раза.

### **7.7. Универсальный атомно-абсорбционный спектрометр на базе пламенного спектрофотометра С-302**

Атомно-абсорбционный спектрофотометр С-302 предназначен для пламенного способа получения слоя атомного пара определяемой пробы, однако оптическая и электронная схемы прибора при небольших доработках позволяют использовать прибор с электротермическими и комбинированными атомизаторами.

Спектрофотометр С-302 работает с механической модуляцией светового потока от ламп с полым катодом частотой 183 Гц; для электротермических способов атомизации такая частота модуляции недостаточна. Для ее увеличения механическая модуляция заменена на электронную, т.е. осуществлено импульсное питание лампы с полым катодом. При этом используется генератор импульсов, встроенный в прибор питания спектральных ламп ППСЛ-1, поставляемый в комплекте с С-302. Для работы синхронного детектора снимаются импульсы с коллектора транзистора Т12 мультивибратора ППСЛ-1 и подаются через разделительный конденсатор на вход усилителя синхроимпульсов У3 (75, рис. 7). Таким образом, частота светового потока установлена в 500 Гц. При необходимости частоту модуляции можно увеличить, изменив времязадающую цепочку С18, R74; С15, R73 мультивибратора ППСЛ-1.

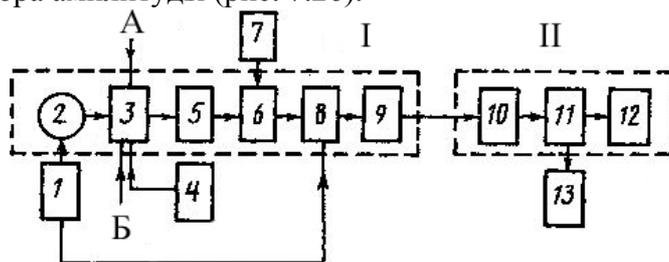
Так как аналитический сигнал при электротермическом способе атомизации импульсный и имеет длительность от долей секунды и больше, то необходимо изменить и постоянную времени регистрации С-302. Это достигается уменьшением параметров цепочки интегрирования 2 – R6, 2 – С2 и 2 – R5, 2 – С1 синхронного детектора (75, рис. 7). Нами выбрана постоянная времени системы регистрации, равная 0,2 с. Для регистрации аналитического сигнала измерительным блоком, возможности отсчета в единицах поглощательной способности или в единицах концентрации необходимо устройство, способное запоминать амплитуду аналитического сигнала. Для этого ввели блок памяти максимальной амплитуды аналитического сигнала.

На рис. 7.25 представлена функциональная блок-схема модернизированного атомно-абсорбционного спектрофотометра С-302 для работы с электротермическим атомизатором.

При работе прибора промодулированный луч от источника света частотой 500 Гц проходит через слой атомного пара анализируемой пробы, полученного с помощью электротермического атомизатора. В качестве источника света могут быть использованы лампы с полым катодом типа ЛСП-1, ЛСП-2 или спектральные лампы с комбинированным разрядом типа ЛК. Их питание осуществляется от ППСЛ-1. Атомизатор представляет собой трубчатую печь сопротивления, зажатую по внешней боковой поверхности графитовыми цилиндрическими держателями, которые закреплены в медных токоподводящих контактах. Все это помещено под водоохлаждаемым колпаком с кварцевыми окнами для прохождения просвечивающего излучения от источника света (см. рис. 7.4). Для формирования светового потока, проходящего через внутреннюю полость графитовой печи, установлены титановые ограничивающие диафрагмы.

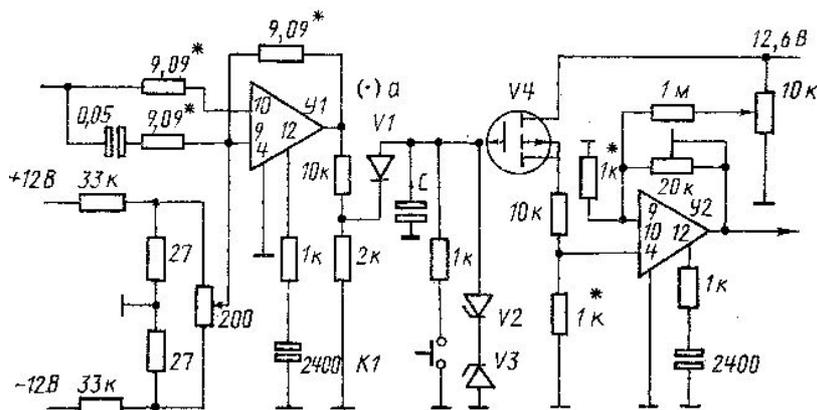
Луч света, прошедший через атомизатор, попадает в монохроматор и через выходную щель на фотоэлектрический преобразователь. В качестве последнего используется ФЭУ-39А вместо ФЭУ-106, поставляемого в комплекте с прибором С-302. На выходе ФЭУ образуется последовательность импульсов, близких по форме к прямоугольной. Далее сигнал поступает на вход усилителя, усиленный сигнал – на вход синхронного детектора, на который одновременно поступают синхроимпульсы с ППСЛ-1 через усилитель У3 (75, рис. 7). Синхронный детектор разделяет последовательность импульсов на аналитический сигнал и сигнал шума. После разделения полезный сигнал поступает на неинвертируемый вход микросхемы 9–Э1 усилителя У9, а сигнал шума – на инвертируемый вход (75, рис. 6). Одновременно на инвертируемый вход микросхемы подается сигнал компенсации полезного сигнала. Таким образом, при отсутствии поглощающего

облака атомов на выходе микросхемы 9–Э1 и усилителе У9 получаем нулевой сигнал. Входы измерительного прибора 10–ИП1 (75, рис. 6) подключены к выходу усилителя У9 через переключатель для возможности переплюсовки напряжения сигнала. Сигнал с усилителя У9 поступает на согласующий усилитель У1 схемы детектора амплитуды (рис. 7.26).



**Рис. 7.25. Блок-схема универсального спектрометра:**  
оптический (I) и измерительный (II) блоки:

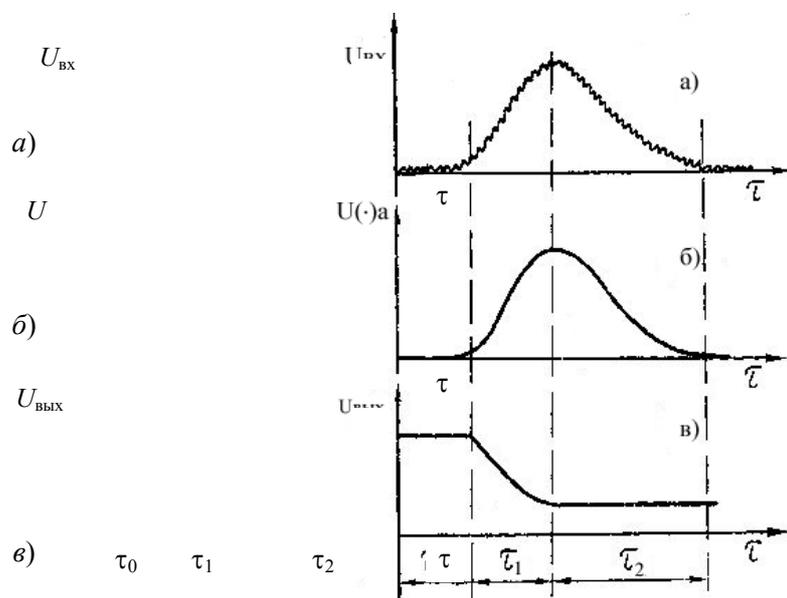
1 – прибор питания спектральных ламп ППСЛ–1; 2 – спектральная лампа; 3 – электротермический атомизатор; 4 – программатор с блоком нагрева атомизатора; 5 – монохроматор; 6 – фотоэлектрический преобразователь ФЭУ–39А; 7 – блок питания ФЭУ БНВ3–05; 8 – усилитель с синхронным детектором; 9 – запоминающий амплитудный детектор; 10 – логарифматор; 11 – усилитель с глубокой отрицательной обратной связью; 12 – показывающий прибор; 13 – цифровой интегрирующий вольтметр В2–23; А – проба; Б – аргон



**Рис. 7.26. Усилитель детектора амплитуды:**

У1, У2 – микросхемы 140УД1; V1 – КД503;  
V2, V3 – Д814; V4 – КП305Г; С – конденсатор ФТ–2 (0,039МКФ)

С выхода усилителя У1 импульсный сигнал отрицательной полярности через кремниевый диод поступает на устройство памяти амплитуды, состоящее из конденсатора С с малым током утечки и полевого транзистора с большим входным сопротивлением.



**Рис. 7.27. Временные диаграммы работы схемы регистрации:**  
 Формы сигнала на входе (а) и выходе (в) усилителя детектора амплитуды;  
 (б) форма сигнала в точке а (рис. 7.26);  $\tau_0$  – время обработки пробы  
 до атомизации;  $\tau_1$  – время нарастания аналитического сигнала до максимума;  
 $\tau_1 + \tau_2$  – длительность процесса атомизации

Далее «запомнившаяся» амплитуда сигнала поступает на согласующий усилитель схемы регистрации с измерительным блоком. Работа усилителя показана на рис. 7.27.

При отсутствии аналитического сигнала на вход измерительного блока подается +3 В, что соответствует 0 поглощательной способности. При прохождении по схеме регистрации аналитического сигнала на вход измерительного блока поступит напряжение меньше +3 В. Логарифм этого напряжения, измеренного от уровня +3 В, дает поглощательную способность определяемого элемента. На выходе измерительного блока кроме стрелочного прибора может стоять цифровой вольтметр. В этом случае отсчет можно производить непосредственно в единицах концентрации [41]. Со всеми изменениями прибор можно эксплуатировать и с пламенным атомизатором. Замена механического модулятора на электронную модуляцию позволила уменьшить уровень шума всей системы регистрации.

Переделанный С-302 использовался для анализа подвижных форм микроэлементов в почвах, растениях и биологических объектах, показав высокую надежность в работе.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поводом для написания данной книги явилось желание автора обобщить результаты многолетних исследований. Цель этих исследований – изучить физико-химические процессы, формирующие аналитический сигнал в эмиссионной пламенной и атомно-абсорбционной спектрофотометрии, а также попытка увеличения инструментальными способами чувствительности определения изучаемых элементов, в том числе, на приборах со средней разрешающей способностью.

При этом для проведения исследований были сконструированы простые, но достаточно оригинальные, приборы, позволяющие изучать физико-химические свойства анализируемых растворов, переводить их в аэрозоли; приспособления для анализа распределения частиц аэрозоля по размерам, высоте и ширине относительно устья горелки, зондирования различных частей пламени и точек над электротермическим атомизатором.

Описание проведенных исследований и предлагаемые инструментальные способы повышения чувствительности спектральных методов позволяют сделать вывод, что изучение процессов, связанных с подготовкой пробы, введением ее в атомизатор и изучение процессов в самих атомизаторах способствуют, в какой то мере, созданию фундаментальных теоретических основ как метода пламенной эмиссионной и атомно-абсорбционной фотометрии, так и метода атомно-абсорбционного анализа с использованием электротермических атомизаторов.

Эти исследования также позволяют, в ряде случаев, особенно, при проведении рутинных анализов, получать довольно хорошие результаты на недорогих приборах со средней разрешающей способностью и говорить, что поставленная задача по увеличению аналитического сигнала и повышению чувст-

вительности, точности и воспроизводимости результатов анализа инструментальными способами частично решена.

Кроме того, проведенные исследования были использованы для разработки методик определения большой группы элементов в различных пробах (сплавы, растворы, воздушная среда, почвенные и биологические образцы и др.). Методики использовались при работе на спектрофотометрах с пламенной и электротермической атомизацией анализируемой пробы, сконструированных и изготовленных по заказам ряда агро- и промышленных предприятий (для их аналитических лабораторий).

Можно также утверждать, что рассматриваемые методы оптической спектроскопии, особенно метод атомной абсорбции, являются на сегодняшний день наиболее распространенными аналитическими методами, а при дальнейшем развитии исследований в этой области стать первостепенными.

В заключение автор считает своим долгом выразить глубокую благодарность рецензентам В.Б. Белянину и Н.С. Попову за ценные замечания и советы во время работы над рукописью, всем сотрудникам, руководимой им лаборатории, и студентам-исследователям, принимавшим активное участие в рутинной работе по проведению описанных в книге исследований. Студента факультета АХП Д.Ю. Барсукова благодарю за помощь в компьютерной обработке рисунков и графического материала.

Все критические замечания и пожелания читателей будут приняты с благодарностью.

*В.И. Барсуков*