

Е. А. ФАБРИКОВА

ОЦЕНКА АНАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНОЙ МАССЫ ЭЛЕМЕНТОВ В ПЛАМЕНИ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО БУФЕРИРОВАНИЯ

(Представлено академиком И. В. Тананавым 12 VI 1972)

Эффективность анализа в большой степени зависит от выхода аналитически активной массы определяемого элемента ⁽¹⁾. С измеряемым сигналом обычно бывают связаны не все атомы элемента, а только часть их, находящаяся в некотором характерном для каждого данного метода анализа химическом или физико-химическом состоянии. Эту часть атомов и называют аналитически активной. С увеличением ее процентного содержания в общей массе атомов определяемого элемента чувствительность метода возрастает.

В пламенной спектроскопии измеряемый сигнал обусловлен атомами, находящимися в пламени в свободном от химических связей состоянии. Соотношение между величиной сигнала I и концентрацией свободных атомов N зависит от температуры пламени (через больцмановский фактор, определяющий населенность возбужденных уровней) в эмиссионной спектроскопии и от эффективной температуры источника излучения в абсорбционной спектроскопии. Мы не будем, однако, рассматривать здесь эту зависимость, отнеся ее к инструментальным факторам, влияющим наряду с выходом аналитически активной массы элемента на чувствительность пламенно-спектроскопических методов анализа. Величины I/N в эмиссионной и абсорбционной спектроскопии совпадают при интенсивности источника излучения в атомной абсорбции, вдвое превышающей интенсивность полного излучателя (абсолютно черного тела при температуре пламени) в атомной эмиссии. За меру аналитически активной массы элемента в обоих методах целесообразно брать одну и ту же физическую величину — концентрацию свободных атомов в пламени N . Доля свободных атомов от общего числа вводимых в пламя атомов элемента определяется в основном двумя факторами — степенью химической связанности элемента в пламени и степенью его ионизации.

В настоящее время разработаны достаточно надежные методы учета и подавления вредного влияния ионизации на результаты проводимого анализа. Во многих случаях это влияние удастся полностью устранить ⁽²⁻⁷⁾ введением в пламя вместе с пробой больших количеств стороннего элемента (K, Pb или Cs), играющего роль радиационного буфера ⁽⁸⁾. Менее изучен и потому труднее поддается учету фактор, связанный с процессами образования химических соединений в пламени. Известные методы экспериментальной оценки степени химической связанности элементов в пламени основаны на измерении интегрального ⁽⁹⁾ или пикового ⁽¹⁰⁾ коэффициентов поглощения в схеме атомно-абсорбционного анализа. Точность определения невысока. Результаты, полученные различными авторами, считаются согласующимися при расхождении в 2—3 раза. Выполнение измерений требует большой тщательности в эксперименте.

Нами для оценки степени связанности в пламени легкоионизируемых элементов был разработан метод отвесительных измерений, использующий эффекты подавления ионизации электронным (радиационным) буфером. Метод основан на сравнении сигналов пламенно-фотометрического опреде-

ления элемента в буферированном I_1 и небуферированном I растворах. Отношение I_1/I , характеризующее выигрыш в величине сигнала при буферировании, сложным образом зависит от степени связанности элемента Φ . Зависимость эту можно рассчитать с помощью ионизационного уравнения (уравнения Саха ⁽¹¹⁾) $p^+p_e/p = K(T)$, устанавливающего равновесие в системе атомов M , ионов M^+ и электронов e , участвующих в реакции



Через p , p^+ и p_e здесь обозначены соответствующие парциальные давления. Константа ионизации $K(T)$ рассчитывается по формуле

$$\lg K = -\frac{5040U}{T} + \frac{5}{2} \lg T + \lg \frac{Z^+}{Z} - G, \quad (1)$$

в которой T — температура пламени в $^{\circ}\text{K}$, U — потенциал ионизации атомов определяемого элемента в эв, Z и Z^+ — суммы по состояниям нейтрального (Z) и ионизованного (Z^+) атомов и G — некоторая постоянная, зависящая от единиц измерения. Если все p , а следовательно и K , выражаются в атм., то $G = 6,49$. Для щелочных металлов при встречающихся на практике температурах $Z^+/Z = 0,5$, для всех щелочноземельных, кроме бария, $Z^+/Z = 2$. Для бария величина Z^+/Z зависит от температуры, при $T = 3000^{\circ}\text{K}$ она равна 2,23 ⁽¹¹⁾.

При не очень малых концентрациях элемента в пламени в отсутствие буфера можно положить $p_e = p^+$. Тогда уравнение Саха принимает вид

$$(p^+)^2/p = K(T). \quad (2)$$

В работе ⁽¹²⁾ было показано, что это уравнение хорошо описывает ионизацию атомов во внешнем конусе пламени, который обычно и используется для фотометрирования при анализе.

Степень химической связанности, следуя Джеймсу и Сагдену ⁽¹³⁾, будем характеризовать отношением гипотетического парциального давления p_s атомов элемента, находящихся в пламени в связанном состоянии, к парциальному давлению p свободных атомов

$$\Phi = p_s/p.$$

Если концентрация радикалов или других частиц, вступающих в пламени в химическое соединение с определяемым элементом, достаточно высока, то коэффициент $\Phi(T)$ можно рассматривать как постоянную, не зависящую от условий буферирования раствора. Величина p_s при буферировании будет возрастать пропорционально p .

Обозначим через p_i парциальное давление (гипотетическое) всех атомов элемента, вводимых в пламя. Тогда $p_i = p + p_s + p^+$ или

$$p_i = p(1 + \Phi) + p^+. \quad (3)$$

Из (3) следует:

$$p^+ = (p_i - p)(1 + \Phi), \quad (4)$$

где

$$p_i = p_i / (1 + \Phi) \quad (5)$$

величина, соответствующая давлению свободных атомов в пламени при полном подавлении ионизации буфером. Подставляя (4) в (2), с учетом (5) получаем искомое соотношение

$$(1 + \Phi)p_i(p_i - p)^2/p_i p = K$$

или

$$\Phi = \frac{K}{p_i} \frac{\eta}{(1 - \eta)^2} - 1. \quad (6)$$

Здесь мы воспользовались пропорциональностью величин p и I , позволяющей отношение p_i/p заменить отношением

$$\eta = I_1/I.$$

Из (6) вытекает выражение

$$\beta = \frac{1}{1 + \Phi} = \frac{p_t}{K} \frac{(1 - \eta)^2}{\eta} \quad (7)$$

для коэффициента β , характеризующего выход аналитически активной массы элемента в пламени.

По двум экспериментально определяемым величинам I и I_1 , зная K и p_t , можно найти для данного элемента в данном пламени параметр связанности Φ . Константа ионизации рассчитывается по формуле (1). Давление p_t (атм.) при известной концентрации C элемента в растворе ($\mu\text{г/мл}$) можно определить по формуле

$$p_t = 0,407 \cdot 10^{-3} \zeta \frac{S\varepsilon}{QM} C, \quad (8)$$

в которой S — скорость подачи раствора в распылитель ($\text{см}^3/\text{мин}$), Q — скорость подачи газов в горелку ($\text{см}^3/\text{сек}$), ζ — отношение молярных содержаний газов до и после сгорания (коэффициент порядка единицы), ε — коэффициент, учитывающий эффективность перевода солей из раствора в газообразное состояние (практически совпадает с к.п.д. распылителя), M — атомный вес элемента по шкале $\text{C}^{12} = 12$. Формулу (8) можно вывести из уравнения Клайперона — Менделеева, подставив в него объем газообразных продуктов сгорания, образующихся в пламени за 1 сек., $V = QT / \zeta \cdot 298$, и число молей анализируемого вещества, вводимых в пламя за 1 сек., $m / \mu = SeC / 6 \cdot 10^7 M$. Коэффициент $0,407 \cdot 10^{-3}$ получается в результате перемножения чисел $\frac{298}{6 \cdot 10^7} R$, где $R = 82 \text{ см}^3 \cdot \text{атм} / \text{град} \cdot \text{моль}$ — газовая постоянная. Все величины, входящие в формулу (8), измеряются с точностью 10–20%. Температура пламени оценивается с точностью 5–7%. Общая ошибка определения параметра Φ из формулы (6) может достигать 50–70%.

В тех случаях, когда условия эксперимента позволяют измерять наряду с атомной линией также и ионную, коэффициент Φ можно вычислить из нескольких пар независимых измерений — по уменьшению интенсивности ионной линии (в x раз) и увеличению интенсивности атомной (в y раз) при различных концентрациях вводимого в пламя буфера. Вычисления проводятся с помощью формулы $\eta = (xy - 1) / (x - 1)$, выводимой из (3). Сходимость результатов может служить подтверждением согласованности экспериментальных данных.

Описанный метод был применен нами для оценки степени связанности Cs в двух пламенах — природного газа и ацетилена с воздухом. Сведения об этом параметре для Cs в литературе отсутствуют. Для проверки метода была измерена также степень связанности Ba в пламени закиси азота — ацетилен, ранее определявшаяся методом пикового коэффициента поглощения ⁽¹⁰⁾. Экспериментальные данные вместе с расчетными значениями параметров приведены в табл. 1. Коэффициент ζ вычислялся, исходя из реакции горения газовых смесей по Мавродинеану ⁽¹¹⁾ и Фасселу ⁽¹²⁾. К.п.д. распылителя определялся экспериментально методом, описанным в работе ⁽¹⁰⁾. Температура пламени закиси азота — ацетилен бралась по расчетным данным Паркера и Вольфгарда ⁽¹⁵⁾.

Сходимость результатов по барии, полученных в настоящей работе методом электронного буферирования и в работе ⁽¹⁰⁾ методом пикового коэффициента поглощения, оказалась хорошей. Учитывая возможные ошибки в оценке параметров неэкранированного пламени (температуры пламени и молярного состава газов после сгорания), можно было ожидать большего расхождения результатов.

Данные, полученные по цезию, подтверждают вывод о целесообразности использования для пламенно-фотометрических определений Cs высоко-

температурного пламени ацетилен — воздух (¹⁶). Выход аналитически активной массы Cs в этом пламени в соответствии с полученными результатами в 5 раз больше, чем в пламени природного газа. Вместе с выигрышем в больцмановском факторе это дает значительное повышение чувствительности пламенно-фотометрического метода анализа.

Т а б л и ц а 1

Исходные данные и результаты расчета

	Cs, пламя природного газа	Cs, ацетилено-воздушное пламя	Ba, пламя закиши азота с ацетиленом
T , °K	2100	2450	3200
ξ	1	0,85	0,67
Q , см ³ /сек	100	140	135
S , см ³ /мин	2,5	2,5	2,7
ϵ	0,07	0,07	0,081
C , мг/мл	17,6 *	17,6 *	10,2 *
p_t , атм.	$0,945 \cdot 10^{-7}$	$0,574 \cdot 10^{-7}$	$0,328 \cdot 10^{-7}$
K , атм.	$0,31 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$4,92 \cdot 10^{-6}$
η	1,25	15	21
Φ	6,5	0,32	6,9
β	0,133	0,75	0,127 **

* Данные по Φ и β , полученные с другими концентрациями элемента, совпадают с приведенными с точностью $\pm 20\%$.

** По данным (¹⁶) 0,08—0,11.

Метод оценки выхода аналитически активной массы элементов в пламени с использованием электронного буфера, примененный в настоящей работе к Cs и Ba, применим также и к другим элементам, степень ионизации которых в пламени велика. К таким элементам относятся щелочные, щелочноземельные и редкоземельные металлы, а также In, Tl и др. (¹⁷).

Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов
Академии наук СССР
Москва

Поступило
19 V 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. П. Алимариц, ЖАХ, 18, 1412 (1963).
- ² Н. С. Полуэктов, М. П. Никконова, Р. А. Виткун, ЖАХ, 13, 48 (1958).
- ³ Н. С. Полуэктов, М. П. Никконова, Тр. III совещ. спектроскопистов аналитиков цветной металлургии, М., 1957; М., 1960, стр. 18.
- ⁴ Е. А. Фабрикова Там же, стр. 43.
- ⁵ Е. А. Фабрикова, ЖАХ, 14, 41 (1959).
- ⁶ Н. С. Полуэктов, Р. А. Виткун, ЖАХ, 16, 260 (1961).
- ⁷ Т. Ф. Боровик-Романова, ЖАХ, 16, 664 (1961).
- ⁸ W. West, P. Folse, D. Montgomery, Anal. Chem., 22, 667 (1950).
- ⁹ L. de Galan, J. D. Winefordner, J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer, 7, 251 (1967).
- ¹⁰ S. R. Koirttyohann, E. E. Pickett, Proc. XIII Colloquium Spectrosc. International, London, 1968, p. 270.
- ¹¹ R. Mavrodineanu, H. Boiteux, Flame Spectroscopy, N. Y., 1965.
- ¹² F. W. Hofmann, H. Kohn, J. Optical Soc. Am., 51, 512 (1961).
- ¹³ C. G. James, T. M. Sugden, Proc. Roy. Soc. (London), 227A, 312 (1955).
- ¹⁴ J. B. Willis, J. O. Rasmuson et al., Spectrochim. acta, 23B, 725 (1968).
- ¹⁵ W. G. Parker, H. G. Wolfhard, Proc. IV Intern. Symp. Combustion, 1952, p. 420.
- ¹⁶ Е. А. Фабрикова, О. Л. Мухомов, В сборн. Редкие щелочные элементы, Пермь, 1969, стр. 425.
- ¹⁷ C. Woodward, Spectroscopy Lett., 4, 191 (1971).