

УДК 543.4

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ЦЕЗИЯ ЭМИССИОННОЙ ФОТОМЕТРИЕЙ ПЛАМЕНИ

Губа Л.В., Довгий И.И., Рыжкова М.А.

*Севастопольский национальный университет ядерной энергии и промышленности,
Севастополь, Украина
E-mail: dovgyu@ukr.net*

Предложена методика определения цезия эмиссионной фотометрией пламени с использованием атомно-абсорбционного спектрофотометра Сатурн-4 ЭПАВ.

Ключевые слова: эмиссионная фотометрия пламени, цезий.

ВВЕДЕНИЕ

Цезий и его соединения находят широкое применение в производстве фотоэлектрических и электронно-лучевых приборов, стекольном и керамическом производстве, волоконной оптике, производстве катализаторов для органического и неорганического синтеза [1].

Метод атомно-эмиссионной спектроскопии (эмиссионной фотометрии пламени, пламенной фотометрии) используют в аналитической практике с 30-х годов. Он основан на измерении интенсивности атомных линий и молекулярных полос определяемых элементов, возбуждаемых в пламени. Наиболее широко этим методом анализируются щелочные, щелочноземельные и редкоземельные металлы. Анализ прост и точен.

У приборов, выпускаемых в ближнем зарубежье, для проведения анализов методом эмиссионной фотометрии, в технических характеристиках не предусмотрена возможность определения цезия, у ПАЖ-3 это литий, натрий, калий и кальций, а ФПА-2-01 – натрий, калий, кальций и литий или стронций по выбору заказчика. В тоже время НПП Антексаавтоматика (г. Северодонецк) выпускают атомно-абсорбционный спектрофотометр Сатурн-4, обладающий опцией атомно-эмиссионного анализа, позволяющей определять щелочные и щелочноземельные металлы. Однако в руководстве по эксплуатации [2] отсутствует раздел, посвященный порядку настройки прибора и проведения анализа методом пламенной фотометрии.

В связи с этим актуальна разработка методики определения микроколичеств цезия с использованием атомно-абсорбционного спектрофотометра Сатурн-4 ЭПАВ.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Вся работа по атомно-эмиссионному определению цезия проводилась на атомно-абсорбционном спектрометре Сатурн-4 ЭПАВ с пламенным атомизатором в пламени «ацетилен – воздух».

Для приготовления всех типов растворов использовали бидистиллят полученный в стеклянном бидистилляторе (тип БС). Для приготовления стандартных растворов цезия использовали стандартные образцы состава растворов МСО 1061:2004.

Параметры настройки оптического блока при проведении пламенной атомизации:

- номер рабочей дифракционной решетки – 1 (спектральный диапазон 190–855 нм, 1200 штр/мм);
- рабочая длина волны – 852,1 нм;
- ширина щели монохроматора – 1 мм;
- единицы измерения – мг/дм³;
- рабочий фотометрический диапазон – от 0 до 2 Б;
- горелка с длиной щели 10 см.

Значение оптической плотности нулевого раствора автоматически вычитается из результата измерения. Математическая обработка проводилась с использованием программного обеспечения Сатурн-4 ЭПАВ, а также Microsoft Office Excel 2003.

Приготовление градуировочных растворов цезия с массовой концентрацией 10; 20; 30 мг/дм³ в колбах на 50 см³ (оптимальный диапазон концентраций цезия при прямом определении в пламя – 0,5-45 мг/л).

1. Основной (стандартный) раствор цезия с массовой концентрацией 50 мг/ дм³.

Пипеткой отбирают 5см³ раствора стандарта (МСО 1061:2004 с концентрацией 1 мг/см³) и переносят в мерную колбу на 100 см³, доводят до метки деионизированной водой. В 1см³ полученного раствора содержится 0,05 мг цезия.

2. Градуировочные растворы цезия с массовой концентрацией 10; 20; 30 мг/дм³ (табл. 1).

В мерные колбы вместимостью 50 см³ приливают 10; 20; 30 см³ рабочего раствора цезия с массовой концентрацией 50 мг/дм³, доводят до метки азотной кислотой, с массовой долей 0,2 %.

Таблица 1

Приготовление градуировочных растворов

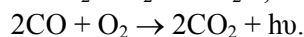
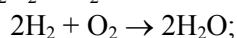
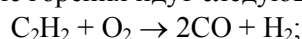
Используемые растворы	Номер градуировочного раствора		
	1	2	3
Объем стандартного раствора, см ³ (50 мг/дм ³)	10	20	30
Объем азотной кислоты, с массовой долей 0,2%, см ³	40	30	20
Массовая концентрация растворов, мг/дм ³	10	20	30

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Данный метод анализа является относительным (сравнительным). Для определения содержания элемента по измеренному сигналу излучения необходимо предварительное установление функциональной связи между интенсивностью излучения и концентрацией определяемого элемента в растворе (градуировочный график) [3].

При анализе данным методом необходимо произвести отбор представительной пробы, разложение и подготовка для анализа, распыление полученного раствора в пламя газовой горелки.

Для пламенной атомно-эмиссионной спектроскопии применяют ламинарное пламя предварительно смешанных газов, которые спокойно распространяются над горелкой. Для данной работы мы использовали источник возбуждения спектра – пламя ацетилен-воздух. При использовании пламени «ацетилен – воздух» ацетилен является горючим газом, а кислород воздуха – окислителем. Температура такого пламени достигает 2400°C. В зоне горения идут следующие реакции [4]:



Проба вводится в пламя с помощью пневматического распылителя в виде жидкого аэрозоля. В пламени протекают сложные физико-химические процессы [3].

– Десольватация мокрого аэрозоля. При этом вода или другой растворитель пробы испаряются из капелек мокрого аэрозоля и остается соль – сухой аэрозоль.

– Испарение сухого аэрозоля. При высокой температуре пламени сухая соль испаряется и превращается в газообразные молекулы.

– Диссоциация газообразных молекул. Часть или все газообразные молекулы диссоциируют с образованием свободных атомов.

– Возбуждение атомов или молекул. Нейтральные атомы элементов возбуждаются при термическом столкновении с частицами в пламени и частично ионизируются за счет термической энергии пламени.

– Эмиссия. В возбужденных атомах происходит переход электронов с возбужденных уровней на основной с излучением света, длина волны (частота) которого является характерной для элемента, а интенсивность пропорциональна количеству введенного в пламя аналита.

Для работы в режиме эмиссии необходимо предварительно настроить аналитическую линию. Для этого зажечь пламя воздух–ацетилен, ввести в пламя аэрозоль раствора, содержащий высокую концентрацию определяемого элемента (в нашей работе цезий с концентрацией 30 мг/дм³) и сканировать спектр пламени (рис. 2).

Измеряем оптическую плотность нулевого раствора (азотной кислоты, с массовой долей 0,2%) по выбранному элементу для учета загрязненности раствора по данному элементу. В нашей работе наблюдались большие показатели «нулевого раствора», несмотря на то, что для приготовления растворов использовался бидистиллят, поскольку излучение пламени и рабочая длина волны находятся в одном диапазоне. Следствием этого является принципиальная невозможность выполнения требования по оптической плотности «нулевого раствора» при выполнении атомно-абсорбционного анализа [2].

Измерение градуировочных растворов проводят последовательно, в порядке увеличения концентрации определяемого элемента, поочередно опуская капилляр в измеряемый раствор не менее трех раз. Далее строят градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации. Результаты наших измерений приведены в Табл. 2 и на Рис. 3

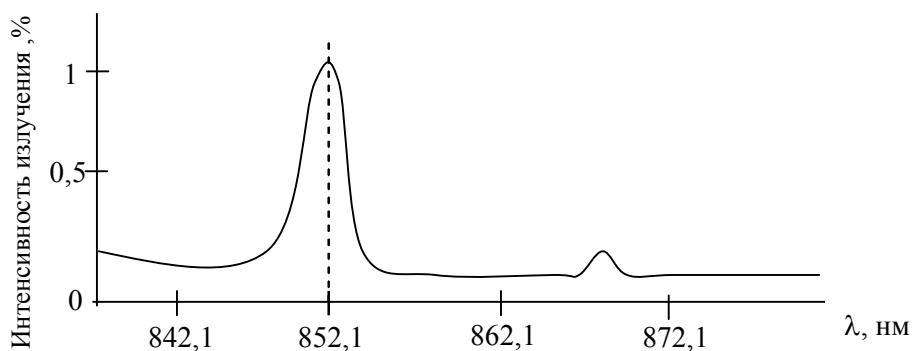


Рис 2. Вид спектра в диапазоне 842–872 нм.

Таблица 2

Значения оптической плотности цезия в пламени «ацетилен–воздух»

Тип раствора	Концентрация, мг/л	Оптическая плотность, Б
Нулевой	0	0,148
Градуировочный 1	10,0	0,1722
Градуировочный 2	20,0	0,3000
Градуировочный 3	30,0	0,4146

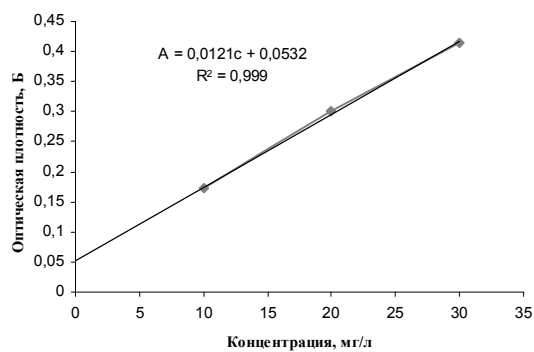


Рис.3 Градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации.

Статистическая обработка данных дает следующие уравнения градуировочной зависимости:

$$A = 0,0121c + 0,0532; \text{ величина достоверности аппроксимации } R^2 = 0,999;$$

$$A = 0,0144c, R^2 = 0,9578;$$

Видно, что градуировочная зависимость лучше описывается уравнением со свободным членом.

ВЫВОД

Предложена методика выполнения измерений цезия методом эмиссионной фотометрии пламени. Полученные результаты позволяют проводить определение цезия в водных растворах с использованием атомно-абсорбционного комплекса Сатурн-4 ЭПАВ отечественного производства, поскольку его анализ на распространенных пламенных фотометрах ПАЖ-3 и ФПА-2 невозможен.

Список литературы

1. Плющев В.Е. Аналитическая химия рутидия и цезия / В.Е. Плющев, В.Д. Степин – Москва: «Наука», 1975 – 224 с.
2. Комплекс Сатурн-4. Руководство по эксплуатации. 5Г1.370.013РЭ. – Северодонецк: НПП «Антекс-автоматика». – 109 с.
3. Пупышев А.А. Атомно – абсорбционный спектральный анализ / Пупышев А.А. – Москва: Техносфера, 2009. – 784 с.
4. Алемасова А.С. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия: уч. пособие / Алемасова А.С., Рокун А.Н., Шевчук И.А. – Донецк: ДНУ, 2003. – 327 с.

Губа Л.В. Методика виконання вимірювань цезію емісійною фотометрією полум'я / Л.В. Губа, І.І. Довгий, М.О. Рижкова // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2012. – Т. 25 (64), № 1. – С. 284-288.

Запропонована методика визначення цезію емісійною фотометрією полум'я з використанням атомно-абсорбційного спектрофотометра Сатурн-4 ЕПАВ.

Ключові слова: емісійна фотометрія полум'я, цезій.

Guba L.V. Method of measuring of cesium by flame emission photometry method / L.V. Guba, I.I. Dovgyu, M.A. Rizhkova // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2012. – Vol. 25 (64), No. 1. – P. 284-288.

The method of determination of cesium by emission photometry of flame is offered with the use of atomic absorption spectrometer Saturn-4 EPAV.

Keywords: emission photometry of flame, cesium.

Поступила в редакцию 25.01.2012 г.