

Атомно-эмиссионное определение натрия в растворах методом искровой атомизации пробы

Берсенов Егор

Российская Федерация, Челябинская область, г. Челябинск, Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение лицей №11, класс 11

Введение

Мы понимаем, как определить их (звёзд)
форму, расстояния до них, их массу и их
движения, но мы никогда не сможем ничего
узнать об их химическом и
минералогическом составе

Огюст Конт
«Курс позитивной философии»
Книга II, Глава I

В 1671 году Исаак Ньютон впервые получил спектр солнечного света с помощью треугольной призмы. Это, во многом случайное открытие заложило основу одного из самых мощных методов современной науки — спектральный анализ. Кирхгоф и Бунзен первыми начали изучать спектры пламени, окрашенного парами металлических солей. Результаты, полученные ими, а также Андреасом Ангстремом, который сопоставил линии излучения газов с химическими элементами, позволили разработать метод атомно-эмиссионной спектроскопии. Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС) — самый распространённый высокочувствительный метод идентификации и количественного определения элементов примесей в газообразных, жидких и твердых веществах, в том числе и в высокочистых. Он широко применяется в различных областях науки и техники для контроля промышленного производства, поисках и переработке полезных ископаемых, в биологических, медицинских и экологических исследованиях. Важным достоинством АЭС по сравнению с другими оптическими спектральными, а также многими химическими и физико-химическими методами анализа, являются возможности бесконтактного, быстрого, одновременного количественного определения большого числа элементов в широком интервале концентраций с приемлемой точностью при использовании пробы малой массы. Существующие приборы для атомно-эмиссионной спектроскопии громоздки, сложны в использовании, дороги, и

зачастую находятся в закрытых университетских лабораториях. В связи с этим мы поставили себе цель.

Цель: разработка и апробация простого метода для определения натрия в растворе

Задачи:

1. Разработка метода искровой атомизации пробы
2. Исследование спектров, полученных атомизацией растворов натрия
3. Исследование зависимости интенсивности спектральной линии натрия от концентрации

Искровая атомизация пробы

Для перевода пробы в состояние атомного пара необходимо создать искру, которая будет нести достаточное количество энергии для ионизации атома натрия. Один из вариантов — использовать электрический разряд. Для этого нужно создать высоковольтный импульс напряжением порядка 20кВ. Для решения этой задачи нами была собрана установка, схема которой приведена на рисунке 1. В стакан с пробой вносятся два электрода: один непосредственно в анализируемый раствор, второй в 2-3 мм. над поверхностью жидкости. Для того, чтобы стало возможным регистрировать спектр нужно создать высоковольтные импульсы. Для этого нами была собрана схема, изображенная на рисунках 2-5. Принцип работы схемы основан на главном свойстве биполярного транзистора: $I_{\text{коллектора}} \approx I_{\text{базы}} * \beta$, где β — коэффициент усиления по току. Если $R_{\text{нагрузки}}$ — активное, то распределение напряжения между ней и транзистором произойдет мгновенно. Но если нагрузка индуктивная, то картина иная. Ток в индуктивности (например, в первичной обмотке катушки зажигания) нарастает постепенно, что приводит к интересному эффекту.

Пока нарастающий ток $I_{\text{коллектора}} < I_{\text{базы}} \times \beta = \frac{U_{\text{пит}}}{R_{\text{базы}}} \times \beta$, на коллекторе транзистора V_{T1} , напряжение не превышает 0.4В, а при достижении значения $I_{\text{катушки}} = I_{\text{базы}} \times \beta$ дальнейший рост тока останавливается, а на коллекторе V_{T1} появляется практически полное напряжение питания. Нужно заметить, что никакого мощного импульса в катушке зажигания ($R_{\text{нагрузки}}$) при этом нет. Мощный импульс напряжения в первичной, а особенно вторичной обмотке катушки зажигания возможен лишь при резком изменении тока первичной обмотки. В данном случае его нужно резко прервать при достижении его максимального значения. Это можно сделать используя резкий рост напряжения на коллекторе V_{T1} в конце цикла нарастания тока в катушке зажигания, а точнее накопления магнитной энергии в сердечнике катушки. Делается это с помощью дополнительного маломощного транзистора

V_{T2} . Как уже было сказано, появление на коллекторе V_{T1} напряжения в конце цикла «зарядки» катушки, можно использовать для резкого прерывания тока в V_{T1} . Напряжение на коллекторе V_{T1} через ограничительный резистор R_1 подается на базу V_{T2} . Для открытия транзистора V_{T2} необходимо напряжение не менее 0.7В, и пока не начался резкий рост напряжения с коллектора V_{T1} на базу V_{T2} , идет напряжение 0.4В, что явно недостаточно для открытия V_{T2} . А при росте напряжения на коллекторе V_{T1} сразу начинает открываться V_{T2} и отводит на себя управляющий(базовый) ток с R_2 на базу V_{T1} , что приводит к еще более быстрому закрыванию V_{T1} . Процесс происходит лавинообразно и, что более важно — практически мгновенно. При этом на коллекторе V_{T1} возникает импульс самоиндукции $\varepsilon \approx 400\text{В}$, а на вторичной обмотке катушки зажигания $\varepsilon \approx 25\text{кВ}$. Поэтому транзистор V_{T1} должен быть высоковольтным, например КТ908А.

Получение спектра

Впервые белый свет был разложен в спектр Исааком Ньютоном в 1671 году с помощью треугольной призмы. На сегодняшний день существует два основных способа получения спектра: первый основан на явлении рефракции(разложение с помощью призмы), второй на явлении дифракции(разложение с помощью дифракционной решетки). Для наших экспериментов мы выбрали дифракционную решетку, т.к. она более удобна в использовании: её проще закрепить на объективе фотоаппарата(Рис.6).

Для того, чтобы определить содержание ионов в растворе необходимо зафиксировать полученный спектр. Один из методов — фотография. Но перед нами встает вопрос: как определить концентрацию натрия? Конечно, можно грубо оценить интенсивность желтой линии натрия, но в этом случае мы лишь можем сравнить где концентрация больше, а где меньше. Но для более точного определения потребуются численные методы. Поэтому необходимо более точно проанализировать спектр, что можно сделать следующим образом: установив соответствие координаты пикселя длине волны с помощью разложения в спектр света ртутной лампы (т.н. энергосберегающей). Такая лампа имеет два характерных пика ртути :436nm и 546nm. С их помощью можно достаточно точно откалибровать наш самодельный спектрограф.

Определение концентрации натрия

Натрий излучает монохромный желтый свет с длиной волны 589 нм. Известно, что интенсивность излучения зависит от концентрации, причем подчиняется уравнению

$$I = a \times C + b, \text{ где } I - \text{интенсивность, } C - \text{концентрация.} \quad (1)$$

Значит, измерив несколько растворов с известной концентрацией ионов натрия, например раствора 0,5М и 1М NaCl в дистиллированной воде можно получить коэффициенты a и b линейного уравнения. Зная эти коэффициенты можно измерить концентрацию ионов натрия в любом растворе. Т.е. мы получаем не абсолютную интенсивность эмиссии натрия, его спектральной линии, а относительную, причем используя её мы можем вычислить абсолютную концентрацию ионов натрия в растворе. Важно заметить, что вышеприведенная зависимость справедлива только для малых концентраций C . С увеличением концентрации атомов в плазме вследствие явления самопоглощения рост интенсивности линии в зависимости от концентрации замедляется.

Самопоглощение заключается в том, что фотоны, испускаемые одними атомами элемента поглощаются другими атомами того же элемента. Вследствие этого реально наблюдаемая зависимость интенсивности от концентрации описывается уравнением

$$I = a \times C^r + b, \text{ где } r \text{ — коэффициент самопоглощения, зависящий от } C. (2)$$

В условиях нашего эксперимента можно пренебречь данной зависимостью, т.к. мы работаем с растворами небольших концентраций, интенсивность излучения в которых подчиняется уравнению (1).

Описание методики эксперимента

Прибор для снятия спектров представляет собой фотоаппарат, с закрепленными на объективе дифракционной решеткой и регулируемой щелью. Чтобы подготовить систему к работе необходимо снять спектр ртутной лампы, так называемой CFL (Compact Fluorescent Lamp). Затем загрузить этот в программный модуль spectralworkbench, и откалибровать получившийся спектроскоп по характерным пикам ртути. Следующим шаг — приготовление стандартных растворов солей натрия, например NaCl, или же Na₂SO₄. Удобнее использовать ту соль, в которой один атом натрия, тогда концентрация ионов Na⁺ совпадет с концентрацией самой соли. Удобно брать раствора концентрации 1М, 2М и 3М. Калибровочные растворы готовим так: берем навеску соли нужной массы, растворяем в небольшом объеме дистиллированной воды, полученный раствор переливаем в мерную колбу нужного объема. Затем промываем химический стакан, в котором мы растворяли соль дистиллированной водой, и сливаем содержимое стакана в мерную колбу. Затем постепенно доводим уровень воды до метки.

Для определения коэффициентов уравнения концентрации снимаем спектр двух растворов, содержащих ионы натрия. Поскольку, при измерении возможны погрешности, то

большее число калибровочных растворов ведет к повышению точности последующих измерений. Заметим важную вещь: если мы однажды провели измерения, и после этого не меняли оборудование, т.е. фотоаппарат и дифракционную решетку, то мы можем «запомнить» калибровку и пользоваться ею в дальнейшем.

Применение

С помощью нашего прибора мы можем измерять не только концентрацию натрия. Он, в принципе, универсален. Так, один из способов применения — наблюдение за т.н. «газовыми факелами» на НПЗ. Поскольку спектрометрия позволяет осуществлять дистанционный контроль за концентрацией в широких пределах, мы можем установить спектрограф со встроенным светочувствительным модулем на НПЗ, направить его на «факел», сжигающий отходы производства, и контролировать выбросы в атмосферу. Это особенно актуально в тех местах, где заводы расположены в густонаселенной местности. Наш метод позволит жителям контролировать параметры выбросов, и, в случае необходимости, обращаться в природоохранные органы.

Для себя мы выбрали более простой вариант — анализ концентрации натрия в минеральной воде. Для анализа мы выбрали три марки минеральной воды: Эссентуки 4, Эссентуки 17 и Нагутская 56. На упаковке воды указана примерная минерализация в мг/л.

Исходя из этого мы составили таблицу концентрации ионов натрия в минеральной воде. Нам пришлось сделать одно важное допущение: концентрация указана для ионов Na^+ + K^+ , поэтому предположим, что ионы натрия и калия находятся в равной концентрации.

Марка	Содержание $Na^+ + K^+$, мг/л	Примерная концентрация Na^+ , ммоль/л
Эссентуки 17	2700-4000	54,0
Эссентуки 4	2000-3000	40,0
Нагутская 56	2000-3000	40,0

Таблица 1

По результатам проведенных измерений мы построили следующие таблицы:

Измерение, Ессентуки 17	Измеренная концентрация, ммоль/л
1	51,0
2	47,0
3	52,0
Среднее	50,0
Заявленное	54,0

Таблица 2.

Измерение, Ессентуки 4	Измеренная концентрация, ммоль/л
1	32,0
2	34,0
3	28,0
Среднее	31,4
Заявленное	40,4

Таблица 3.

Измерение, Нагутская 56	Измеренная концентрация, ммоль/л
1	41,0
2	44,0
3	58,0
Среднее	47,7
Заявленное	54,0

Таблица 4.

Кроме определения концентрации натрия возможно еще одно применение нашего метода: анализ состава пламени в газовых и нефтяных факелов химических и нефтяных производств. Не секрет, что в их пламени содержится некоторое количество тяжелых металлов, причем концентрация часто превышает допустимую. Поэтому мы предлагаем использовать камеру с линейным CCD-сенсором для автоматического измерения концентрации ионов тяжелых металлов в выбросах производств, и автоматически уведомлять надзорные органы о выявленном превышении.

Ограничения применимости и точность результатов

Калибровка прибора производилась по растворам с концентрациями 0,5 ; 1,5 ; 2,5 М. Затем нами была произведена проверка точности метода с помощью растворов с концентрацией 1 М и 2 М. Мы выбрали достаточно точный метод приготовления раствора, с использованием точной мерной колбы и электронных весов, поэтому можно считать, что истинная концентрация раствора равна ожидаемой. Результаты анализа данных приведены в Таблице 5.

Концентрация раствора, моль/л	1	2
Рассчитанная концентрация, моль/л	0.95 ± 0.04	2 ± 0.1
σ , %	3,54	4,47
Медиана, моль/л	0,94	2,02

Таблица 5.

К сожалению, оценить погрешность для проведенных измерений содержания натрия в минеральной воде из-за того, что мы не можем точно измерить истинную концентрацию натрия в исследуемом растворе.

Кроме того, нужно аккуратно применять наш метод для анализа проб, содержащих ионы лития, т.к. литий «отбирает» энергию у атомов натрия, что приводит к снижению интенсивности линии натрия.

По результатам проделанной работы можно сформулировать следующие **выводы**:

1. Нами разработан и апробирован метод анализа содержания ионов, в частности иона натрия, в жидких пробах.
2. Содержание ионов натрия в выбранных образцах минеральной воды примерно соответствует заявленному.

3. Метод прост в реализации, доступен практически любой школьной лаборатории, в достаточной степени точен и способствует росту популярности школьных проектов научной направленности.

Список литературы

1. Н.С. Свентицкий, Визуальные методы эмиссионного спектрального анализа: М.,Изд-во Физико-математической литературы, 1961. — 314 с.
2. А.Н.Зайдель, Основы спектрального анализа: М., Изд-во «Наука», 1965. — 320 с.
3. Полежаев Ю.М. Оптический атомно-эмиссионный и рентгено-флуоресцентный методы спектрального анализа. Учебное пособие. Екатеринбург: УПИ, 1991. — 91 с.
4. Петухов В. М., Взаимозаменяемые транзисторы. Справочник. М.: ИП РадиоСофт, 2011.- 384 с.
5. Атанас И. Шишков, Первые шаги в радиоэлектронике. София.:Изд-во «Техника», 1983. — 175 с.
6. В.А. Аронов, Полупроводниковые приборы: Транзисторы. Справочник. М.: Энергоиздат, 1982. — 904 с.

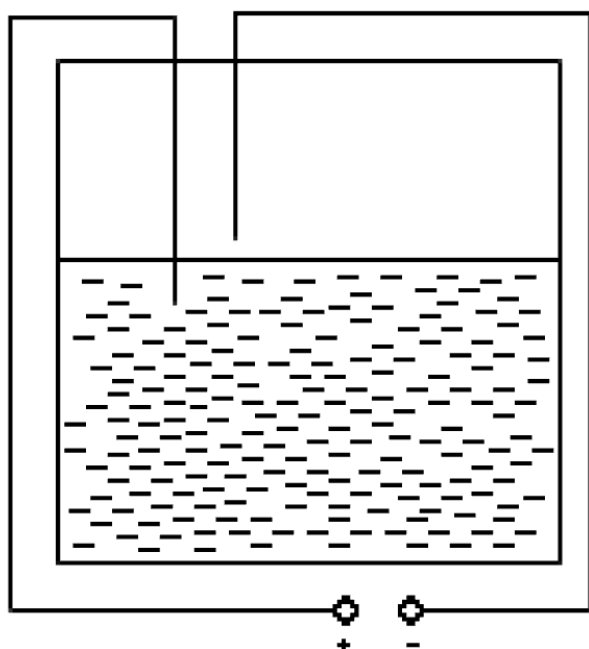


Рис. 1

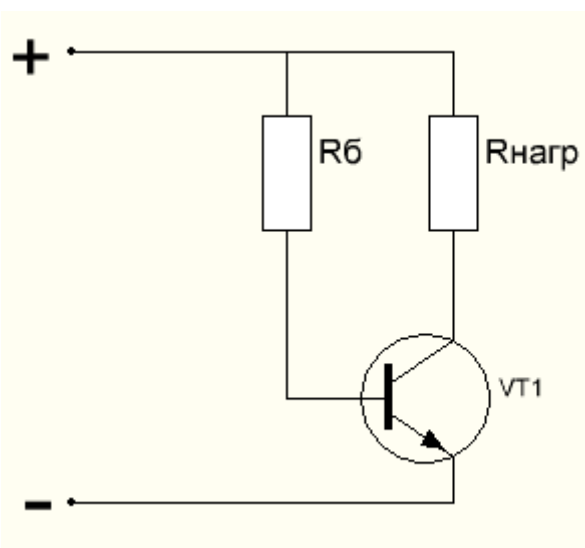


Рис. 2

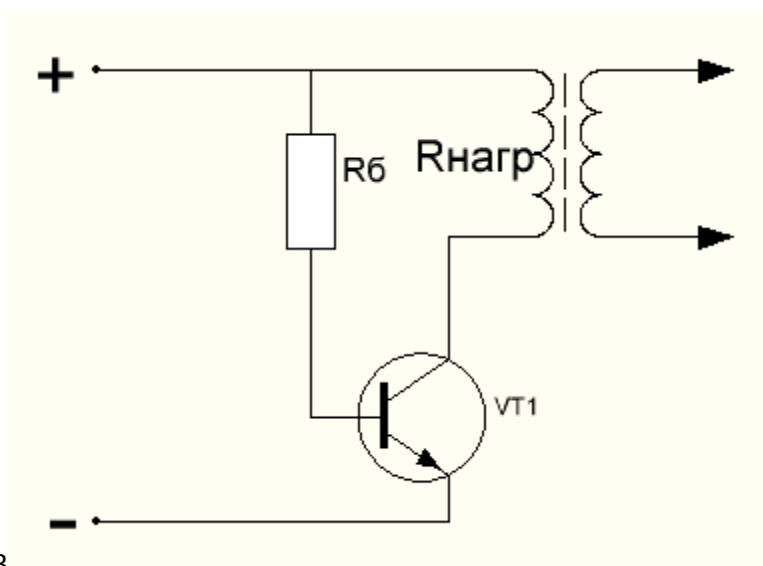


Рис. 3

Рис. 4

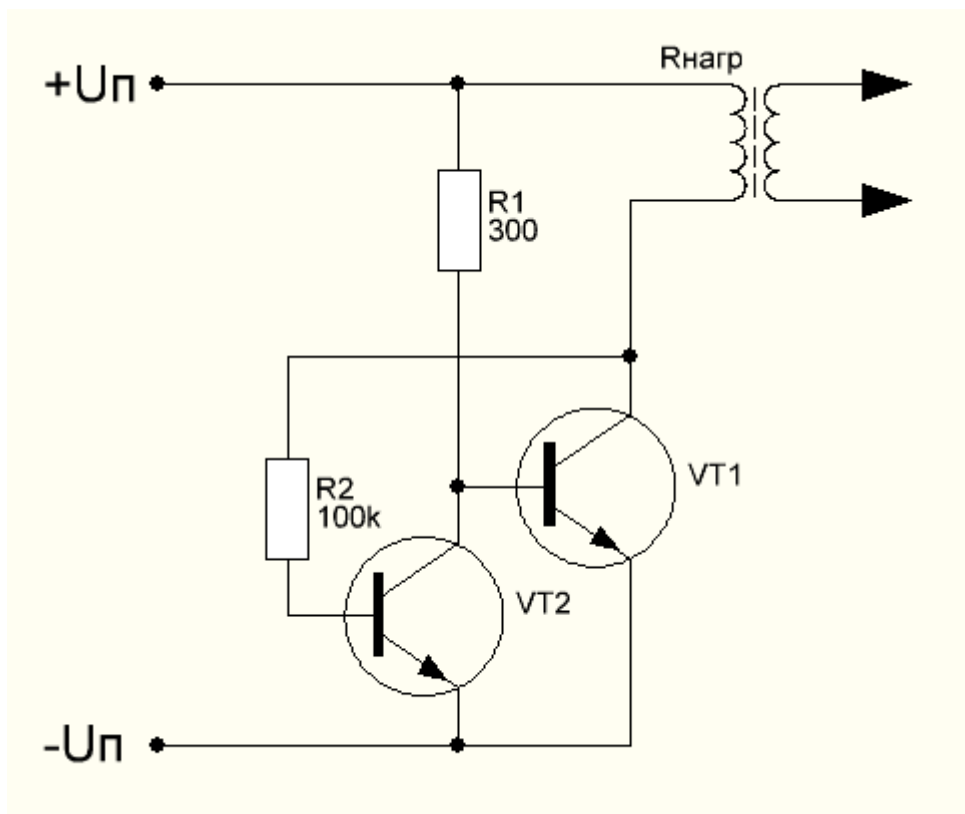


Рис.5

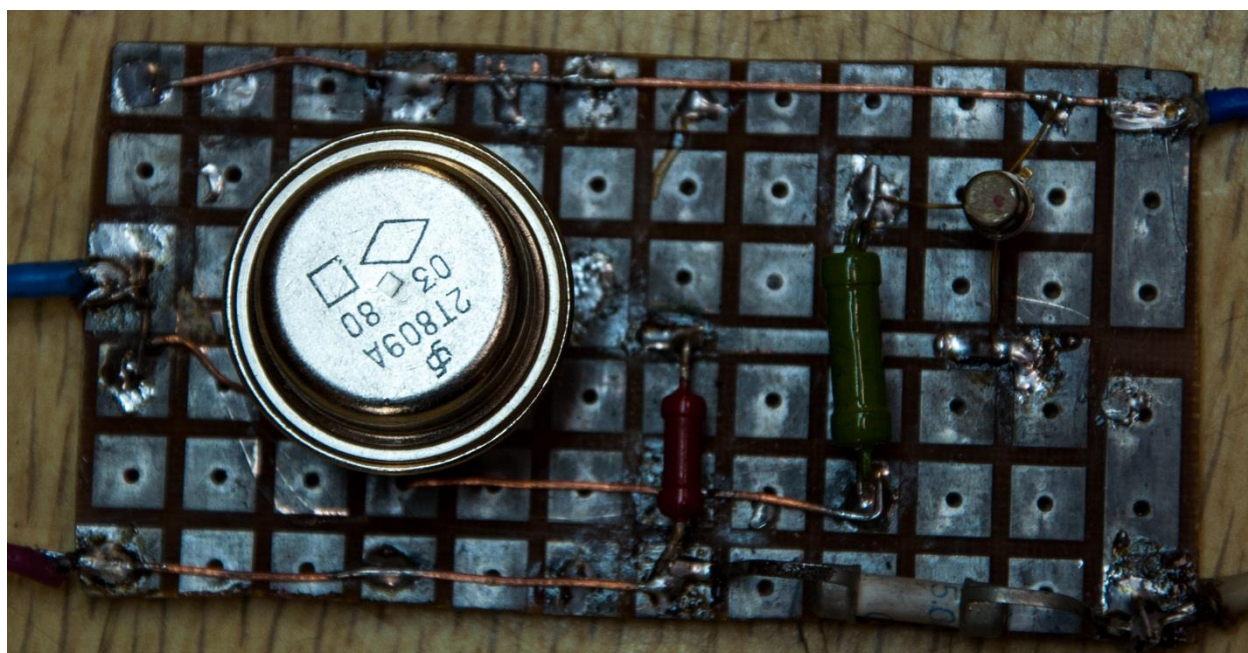


Рис.6



Рис. 7

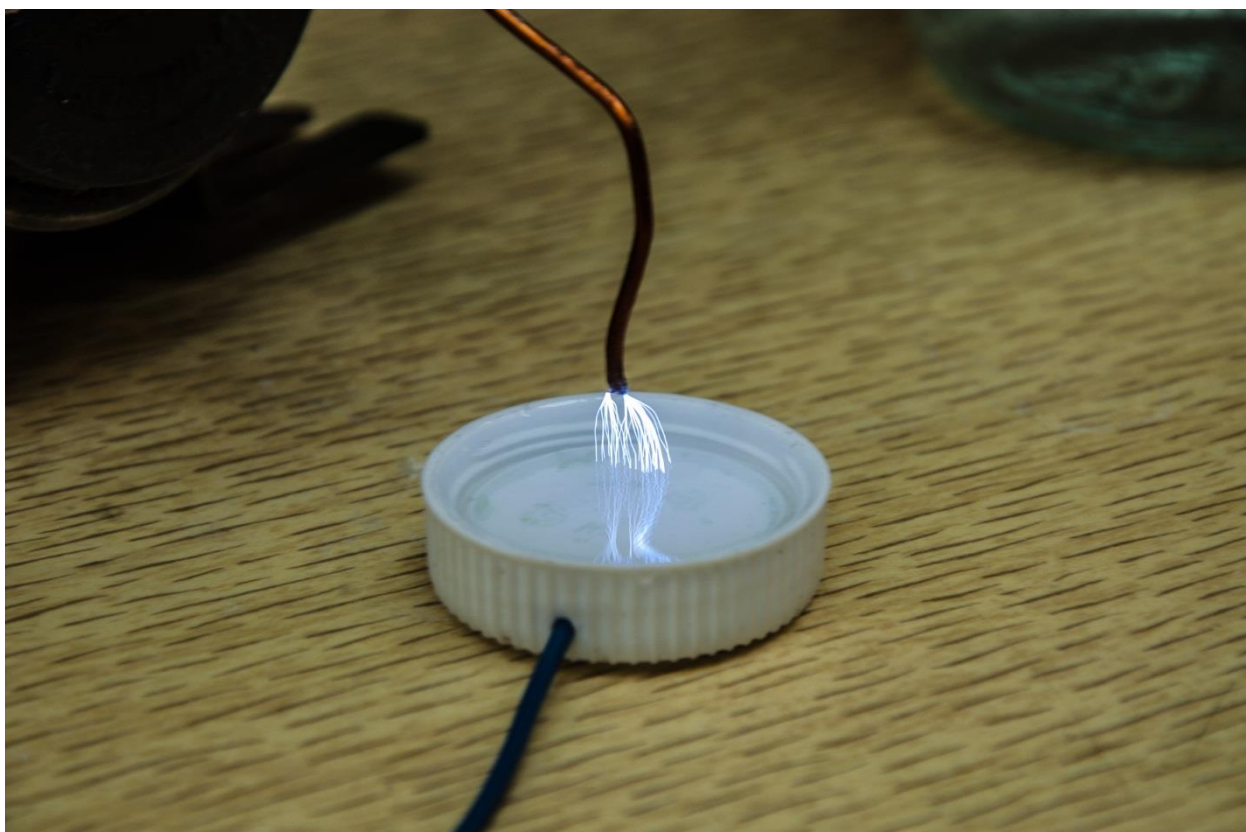


Рис. 8

