

# АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### *Основы метода*

Методы анализа, основанные на измерении какого-либо излучения определяемым веществом носят названия эмиссионных. Эта группа методов основана на измерении длины волны излучения и его интенсивности.

Метод атомно-эмиссионной спектроскопии основан на термическом возбуждении свободных атомов или одноатомных ионов и регистрации оптического спектра испускания возбужденных атомов.

Для получения спектров испускания элементов, содержащихся в образце, анализируемый раствор вводят в пламя. Излучение пламени поступает в монохроматор, где оно разлагается на отдельные спектральные линии. При упрощенном применении метода светофильтром выделяется определенная линия. Интенсивность выбранных линий, которые являются характеристическими для определяемого элемента, регистрируется с помощью фотоэлемента или фотоумножителя, соединенного с измерительным прибором. Качественный анализ проводится по положению линий в спектре, а интенсивность спектральной линии характеризует количество вещества.

Интенсивность излучения прямо пропорциональна числу возбужденных частиц  $N^*$ . Поскольку возбуждение атомов имеет термическую природу, возбужденные и невозбужденные атомы находятся между собой в термодинамическом равновесии, положение которого описывается законом распределения Больцмана (1):

$$\frac{N^*}{N_0} = \frac{g^*}{g_0} e^{-E/kT} \quad (1)$$

где  $N_0$  - число невозбужденных атомов;  
 $g^*$  и  $g_0$  - статистические веса возбужденного и невозбужденного состояния;  
 $E$  - энергия возбуждения;  
 $k$  - постоянная Больцмана;  
 $T$  - абсолютная температура.

Таким образом, при постоянной температуре число возбужденных частиц прямо пропорционально числу невозбужденных частиц, т.е. фактически общему числу данных атомов  $N$  в атомизаторе (поскольку в реальных условиях атомно-эмиссионного анализа доля возбужденных частиц очень мала:  $N^* \ll N_0$ ). Последнее, в свою очередь, при заданных условиях атомизации, определяемых конструкцией и режимом работы прибора и рядом других факторов), пропорционально концентрации определяемого элемента в пробе  $C$ . Поэтому между интенсивностью испускания и концентрацией определяемого элемента существует прямо пропорциональная зависимость:

$$I = aC \quad (2)$$

Таким образом, интенсивность эмиссионной спектральной линии может быть использована в качестве аналитического сигнала для определения концентрации элемента. Коэффициент  $a$  в уравнении (2) является сугубо эмпирической величиной, зависящей от условий процесса. Поэтому в АЭС решающее значение имеет правильный выбор условий атомизации и измерения аналитического сигнала, включая градуировку по образцам сравнения.

Метод широко применяется в аналитических целях в медицинских, биологических, геологических, сельскохозяйственных лабораториях.

### *Атомизаторы*

Основные типы источников атомизации и возбуждения приведены в таблице 1.

Таблица 1

<i>Тип источника атомизации</i>	<i>T, °C</i>	<i>Состояние пробы</i>	<i>C min, % масс</i>	<i>Относит. станд. отклонен</i>
<i>пламя</i>	1500 - 3000	раствор	$10^{-7} - 10^{-2}$	0,01 – 0,05
<i>электрическая дуга</i>	3000- 7000	твердая	$10^{-4} - 10^{-2}$	01 – 0,2
<i>электрическая искра</i>	10000 -12000	твердая	$10^{-3} - 10^{-1}$	0,05 – 0,10
<i>индуктивно связанная плазма</i>	6000 - 10000	раствор	$10^{-8} - 10^{-2}$	0,01 – 0,05

Важнейшей характеристикой любого атомизатора является его температура. От температуры зависит физико-химическое состояние анализируемого вещества и, следовательно, величина аналитического сигнала и метрологические характеристики методики.

**Пламя.** Пламенный вариант метода основан на том, что определяемое вещество в виде аэрозоля вместе с используемым растворителем попадает в пламя газовой горелки. В пламени с анализируемым веществом протекает целый ряд реакций и появляется излучение, которое характерно только для исследуемого вещества и являющееся в данном случае аналитическим сигналом.

Для образования пламени готовят газовую смесь, состоящую из горючего газа и газо-окислителя. Выбор компонентов той или иной газовой смеси определяется, прежде всего, требуемой температурой пламени.

Таблица 1 содержит информацию о температурах различных пламен в атомно-эмиссионном анализе и их основные характеристики.

Таблица 1

#### Характеристика пламен, применяемых в атомно-эмиссионном анализе

Состав смеси		T °C
Горючий газ	Окислитель	
метан CH <sub>4</sub>	Воздух	1700 -1900
водород H <sub>2</sub>	Воздух	2000-2100
ацетилен C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Воздух	2100-2400
ацетилен C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	2600-2800
ацетилен C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	3050-3150

Существуют определённые аналитические характеристики пламени. Пламя, безусловно, должно быть стабильным, безопасным, и стоимость компонентов для его поддержания должна быть невысока; оно должно иметь относительно высокую температуру и медленную скорость распространения, что повышает эффективность десольватации и получения пара, и в

результате приводит к большим сигналам эмиссии, абсорбции или флуоресценции. К тому же, пламя должно обеспечивать восстановительную атмосферу. Многие металлы в пламени имеют тенденцию образовывать устойчивые оксиды. Эти оксиды тугоплавкие, трудно диссоциируют при обычных температурах в пламени. Для повышения степени образования свободных атомов их необходимо восстановить. Восстановление может быть достигнуто почти в любом пламени, если создать скорость потока горючего газа по большей, чем это необходимо стехиометрии горения. Такое пламя называют обогащённым. Обогащенные пламена, образуемые такими углеводородными горючими, как ацетилен, обеспечивают прекрасную восстановительную атмосферу, обусловленную большим количеством углерод-содержащих радикальных частиц.

Пламя – самый низкотемпературный источник атомизации и возбуждения, используемый в АЭС. Достижимые в пламени температуры оптимальны для определения лишь наиболее легко атомизируемых и возбудимых элементов – щелочных и щелочно-земельных металлов. Для них метод фотометрии пламени является одним из самых чувствительных – до  $10^{-7}$  % масс. Для большинства других элементов пределы определения на несколько порядков выше. Важное достоинство пламени – как источника атомизации – высокая стабильность и связанная с ней хорошая воспроизводимость результатов измерений ( $S_r = 0,01-0,05$ ).

Выбор необходимой температуры пламени зависит от индивидуальных свойств определяемых веществ.

Если, например, необходимо определять легко возбуждающиеся вещества (щелочные металлы), то температура пламени может быть достаточно низкой.

**Электрическая дуга.** В АЭС используют дуговые разряды постоянного и переменного тока. Между парой электродов (как правило, угольных) пропускают электрический разряд. При этом в углубление одного из электродов помещают пробу в твердом состоянии. Температура дугового разряда составляет 3000 – 7000 °С. Таких температур достаточно для атомизации и возбуждения большинства элементов, кроме наиболее трудновозбудимых неметаллов – галогенов. Поэтому для большого числа элементов пределы обнаружения в дуговом разряде ниже, чем в пламени, и составляют -  $10^{-4}$  -  $10^{-2}$  масс. %. Дуговые атомизаторы в отличие от пламенных, не обладают высокой стабильностью работы, поэтому воспроизводимость результатов не велика и составляет  $S_r = 0,1-0,2$ . Поэтому одна из основных областей применения дуговых атомизаторов- качественный анализ.

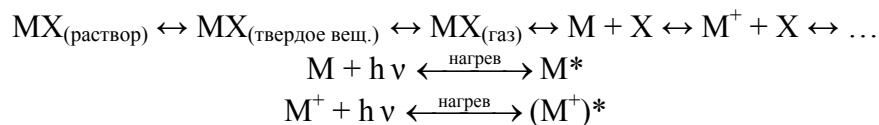
**Электрическая искра.** Искровой атомизатор устроен так же, как и дуговой и предназначен в первую очередь для анализа твёрдых образцов на качественном уровне.

**Индуктивно связанная плазма (ИСП).** Самый современный источник атомизации, обладающий наилучшими аналитическими возможностями и метрологическими характеристиками. Атомизатор с индуктивно связанной плазмой представляет собой горелку с аргоновой плазмой, которая инициируется искровым зарядом и стабилизируется высокочастотной индукционной катушкой. Температура аргоновой плазмы изменяется по высоте горелки и составляет 6000 – 10000 °С. При столь высоких температурах возбуждается большинство элементов. Чувствительность метода составляет  $10^{-8}$  -  $10^{-2}$  масс. % в зависимости от элемента. Воспроизводимость характеристик аргоновой горелки высока, что позволяет в широком концентрационном диапазоне проводить количественный анализ с воспроизводимостью  $S_r = 0,01-0,05$ . Основной фактор, сдерживающий применение АЭС ИСП –

дороговизна оборудования и расходных материалов, в частности аргона высокой чистоты, потребление которого при проведении анализа составляет 10-30 л/мин.

### **Процессы в пламени**

Анализируемое вещество  $\text{MX}$  в виде аэрозоля попадает в пламя и там претерпевает ряд превращений:



$\text{M}^*$  - возбужденное состояние определяемого элемента  $\text{M}$ .

На первой стадии происходит испарение используемого растворителя и образуются молекулярные формы ранее растворенных веществ в кристаллическом состоянии. Затем происходит процесс распада молекул анализируемых веществ. При достаточно низких температурах происходит распад молекул на атомы, при более высоких температурах может происходить процесс ионизации образовавшихся атомов, а при очень высоких температурах могут образовываться голые ядра и электронный газ.

На стадии атомизации атомарные частицы за счет столкновения друг с другом, либо за счет поглощения квантов излучения возбуждаются.

Возбуждение – это переход некоторых электронов атома на более высокий энергетический уровень.

В возбужденном состоянии атомы живут недолго ( $10^{-5}$  -  $10^{-8}$  сек), потом они возвращаются в исходное состояние, испуская при этом квант энергии. Этот квант энергии, испускаемой возбужденным атомом – и есть аналитический сигнал в АЭС.

Интенсивность линии в спектре испускания может быть рассчитана по уравнению:

$$I_v^{\text{исп.}} = h\nu_{12} A_{12} N_1$$

где  $h$  – постоянная Планка,

$\nu_{12}$  – частота перехода между состояниями атома 1 и 2, которая

связана с длиной волны соотношением:  $\nu\lambda = c$  ( $c$  – скорость света),

$A_{12}$  – коэффициент Эйнштейна, определяющий вероятность данного перехода,

$N_1$  – число атомов, находящихся в состоянии 1.

В пламени кроме отмеченных основных процессов протекают и некоторые *нежелательные процессы*, приводящие к возникновению помех, мешающих определению.

Наиболее типичные помехи классифицируются следующим образом:

- помехи при образовании атомного пара
- спектральные помехи
- ионизационные помехи.

**Помехи при образовании атомного пара** наблюдаются в тех случаях, когда некоторый компонент пробы влияет на скорость испарения частиц, содержащих определяемое вещество. Источником таких помех может быть химическая реакция, влияющая на испарение твердых частиц, или физический процесс, при протекании которого испарение основных компонентов пробы влияет на образование пара атомов (молекул) определяемых веществ.

Примером такого влияния является определение кальция в присутствии фосфат-ионов. Установлено, что раствор кальция, содержащий фосфат-ионы, дает меньший сигнал в пламени, чем раствор кальция такой же концентрации, но в отсутствие фосфат-ионов.

Предполагается, что это явление обусловлено образованием стехиометрического соединения между кальцием и фосфатом, которое испаряется медленнее, чем кальций в отсутствие фосфат-ионов.

Доказательством такого предположения является то, что степень, с которой фосфат подавляет сигнал кальция, является наибольшей в точках, расположенных в нижней части пламени в непосредственной близости от края горелки. Если этот сигнал измерять в верхней части пламени, где содержащиеся кальций частицы имеют большее время для испарения, то величина сигнала увеличивается, поскольку освобождается большая часть атомов кальция, которые были связаны с фосфат-ионами.

Помехи, вызванные фосфат-ионами, можно свести к минимуму не только измеряя величину сигнала в верхней части пламени, но и другими способами.

Так, применение более совершенных конструкций распылителя и горелки позволяют получить очень тонкий аэрозоль, который легко образует после испарения растворителя мельчайшие частички анализируемого вещества, для испарения которых требуется гораздо меньше времени, и помехи от присутствия фосфат-ионов снижаются.

Увеличить скорость испарения частиц можно также путем увеличения температуры используемого пламени.

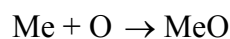
Помехи при образовании атомного пара могут быть сведены к минимуму, или вовсе устранены, при использовании специальных веществ, которых называют «освобождающие агенты». Эти вещества способствуют высвобождению атомов кальция из медленно испаряющихся кальций-содержащих частиц.

Например, при добавлении к анализируемому раствору, содержащему ионы кальция и фосфат-ионы, больших количеств ионов лантана, атомизация кальция увеличивается в результате того, что с фосфат-ионами преимущественно связываются ионы лантана.

В качестве освобождающих агентов могут выступать комплексообразователи, например, этилендиаминтетрауксусная кислота, добавление которых к анализируемому раствору предотвращает образование соединения кальция с фосфат-ионами.

Другой тип освобождающих агентов способен образовывать матрицу, в которой могут быть диспергированы кальций и фосфат. Такие частицы в пламени очень быстро разлагаются и переходят в пар. Например, если к раствору, содержащему фосфат и щелочно-земельные элементы, добавить большое количество глюкозы, то после испарения растворителя частицы будут состоят в основном из глюкозы в которой распределены кальций и фосфат-ионы. Когда такие частицы разлагаются в пламени, то частички кальция с фосфатом имеют очень малые размеры и легко переходят в пар.

Второй нежелательный процесс, который имеет место в пламени при образовании атомного пара - это *образование монооксидов металлов* FeO, CaO, поскольку в составе горючего газа присутствует кислород):



При этом монооксиды тоже могут возбуждаться и испускать свет, но в другой области длин волн. Устраняют этот процесс повышением температуры пламени.

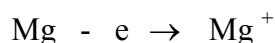
Третий нежелательный процесс, происходящий в пламени при образовании атомного пара – *образование карбидов* MeC (в горючем газе присутствует углерод). Чтобы подавить этот процесс, следует строго подбирать необходимую газовую смесь и температуру.

**Спектральные помехи** возникают чаще всего по двум причинам.

Во-первых, может иметь место достаточная близость эмиссионных линий различных атомов анализируемого образца, которые в условиях фотометрии пламени воспринимается как излучение одного типа атомов. Например, наиболее чувствительная эмиссионная линия бария (553,56 нм) совпадает с широкой полосой, испускаемой СаОН. Для разрешения этой проблемы следует использовать спектральные диспергирующие системы высокого разрешения.

Во-вторых, спектральные помехи могут возникать и от самого используемого пламени. Поскольку области длин волн такого фонового излучения используемых пламен хорошо известны, помехи этого типа могут быть достаточно легко устранены.

**Ионизационные помехи** являются следствием протекания в пламени нежелательного процесса - *процесса ионизации* атомов исследуемых веществ:



Процесс ионизации при высоких температурах пламени может идти и дальше до полной потери всех электронов в атоме.

Образовавшиеся ионы также, как и атомы, могут возбуждаться, и, соответственно, излучать поглощенную энергию. Однако, безусловно, характеристики этого излучения будут отличаться от излучения возбужденных атомов.

Это обстоятельство затрудняет выполнение анализа, так как протекание процесса ионизации приводит к снижению концентрации определяемых атомов, т.е. снижает тот сигнал, который необходимо отследить, и на основе которого проводят расчет концентрации.

Этот процесс подавляют введением в анализируемый образец соли такого металла, атом которого отдает электроны легче, чем определяемый атом.

Из доступных солей, которые можно использовать для этой цели – это соли цезия. Они способны генерировать избыток электронов в пламени, и ионизация определяемых более трудно ионизирующихся атомов подавляется, т.е. анализируемые ионы при имеющемся избытке электронов легко переходят в атомы – в их аналитико-активную форму.

Можно подавить ионизацию определяемых атомов путем понижением температуры используемого пламени. Но с понижением температуры также падает и концентрация возбужденных атомов в пламени, что нежелательно.

Таким образом, интересующее нас излучение вызвано переходом электронов из возбужденного состояния в основное, которое определяется разностью энергий электронов на разных уровнях  $\Delta E$ .

Естественно, что для различных атомов в подавляющем большинстве  $\Delta E$  также различна.

Далее,  $\Delta E$  связана с частотой излучения, длиной волны, через скорость света и постоянной Планка уравнением Планка:

$$E_2 - E_1 = h \nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda}, \quad \text{где}$$

$h$  – постоянная Планка;

$c$  – скорость света.

Зная  $\Delta E$  (величины табулированы), можно рассчитать длину волны излучения.

Если  $\Delta E$  выражается в эВ, зная  $\Delta E$ , можно рассчитать  $\lambda$ .

Например, для кальция  $\Delta E_{4s4p} = 2,95$  эВ, тогда

$$\lambda_{\text{Ca}} = \frac{12400}{2,95} = 4200 \text{ \AA}$$

Если излучение пламени, содержащего кальций, пропустить через монохроматор, а затем сфотографировать, то это изображение будет иметь следующий вид и называться спектром испускания:

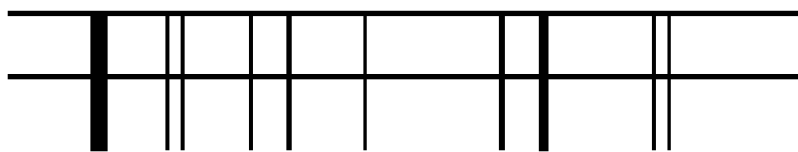


Рис. 1. Линейчатый спектр испускания

Естественно, что чем больше возможных электронных переходов, то тем больше число  $\nu$ .

Такое изображение называют линейчатым спектром испускания, который является, «спектральным отпечатком» атома, потому что по набору этих линий, по их энергиям можно определить, какой атом присутствует в анализируемом растворе. Поэтому спектр – это мощная качественная характеристика вещества.

Существуют некоторые зависимости: чем больше температура, тем больше линий с большими энергиями переходов наблюдается. При невысоких температурах самая интенсивная линия будет определяться переходом электронов из первого возбужденного состояния в основное, например  $3p \rightarrow 3s$ .

Данный спектр пригоден не только для качественного, но и для полуколичественного анализа с точностью  $\pm 0,5$  порядка.

Полуколичественный анализ основан на том, что исчезновение, либо появление тех или иных линий в спектре, зависит от концентрации вещества. При самых низких концентрациях проявляются лишь самые жирные линии, при более высоких концентрациях линий больше, а при самых высоких – намного больше. Имеются таблицы, в которых приведены данные по концентрационным пределам появления либо исчезновения тех или иных линий, и это может быть использовано для полуколичественной оценки концентрации вещества.

Для анализа переходных металлов необходимо более высокотемпературное пламя, так как их возбуждение происходит только при высоких температурах, что обеспечивается применением горючих смесей состоящих из закиси азота и ацетилена, или кислорода и водорода.

### **Количественный атомно-эмиссионный анализ**

Количественный атомно-эмиссионный анализ основан на использовании приборов двух типов:

- атомно-эмиссионных фотометров
- атомно-эмиссионных спектрофотометров.

С помощью этих приборов выделяется либо достаточно широкий участок в спектре, содержащий не только определяемую линию, либо более узкий участок спектра, содержащий только одну определяемую линию, и направляется далее на фотоэлемент или светодиод.

Простейшая схема атомно-эмиссионного фотометра (часто его называют пламенным фотометром) имеет следующий вид:

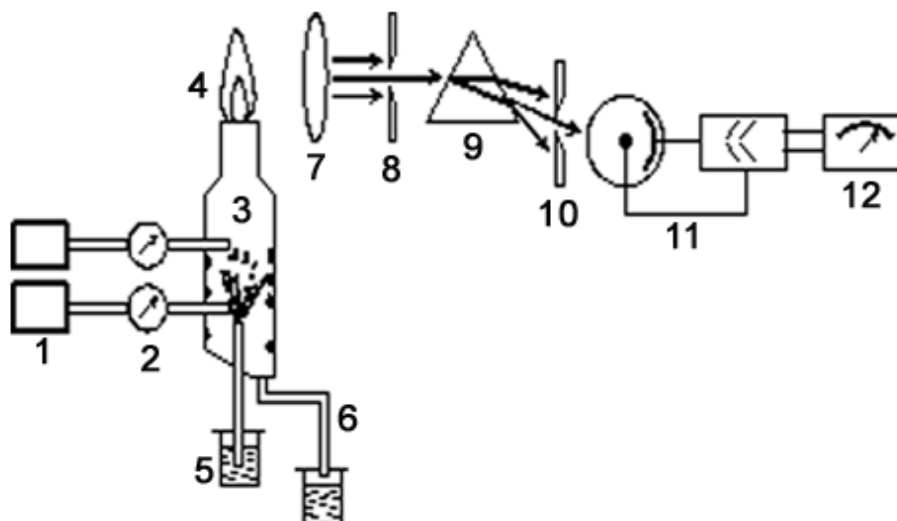


Рис. 2. Принципиальная схема пламенного фотометра

- 1 – емкости с компонентами горючей смеси, 2 – регуляторы давления,
- 3 – распылительная камера, 4 – горелка, 5 – исследуемый раствор,
- 6 – устройство для осушения распылительной камеры,
- 7 –фокусирующая линза, 8 – входная щель,
- 9 – призма, разделяющая излучение по длине волны, или светофильтр,
- 10 – выходная щель, 11- фотоэлектрический детектор,
- 12 – регистрирующее устройство

К экрану со щелью предъявляются определенные требования: экран должен быть как можно более широким, а щель как можно более узкой, чтобы пропустить без изменения только излучение от центральной части пламени горелки, т.е., чтобы излучение было линейным, либо близким к линейному.

Учитывая то обстоятельство, что Li, Cs в природе мало, а в основном встречаются K, Na, тем более, что различие в длинах волн излучения для K и Na составляет порядка 150 нм, прибор обычно комплектуется четырьмя светофильтрами, которые пропускают тот участок спектра, в котором находится излучение только одного из данного атома: светофильтр на K, на Na, на Li, на Cs.

Более сложной системой является атомно-эмиссионный спектрофотометр.

Атомно-эмиссионный спектрофотометр имеет одно существенное отличие от пламенного фотометра: содержит монохроматическую систему – трехгранную призму с подвижным экраном. Монохроматическая система в атомно-эмиссионном спектрофотометре выполняет ту же функцию, что и светофильтр в атомно-эмиссионном фотометре: выделяет определенный участок спектра, который далее подается через щель на фотоэлемент.

Принципиальное отличие этих приборов заключается в том, что монохроматор позволяет выделить гораздо более узкий участок спектра, чем светофильтр: участок шириной уровня 2-5 нм, в зависимости от используемой системы.

Существуют системы, позволяющие выделить еще более узкий участок спектра – это дифракционная решетка. Если сделать ее очень больших размеров, то можно выделить участок спектра шириной 0,01- 0,001 нм.

Благодаря таким возможностям атомно-эмиссионный спектрофотометр позволяет исследовать высокотемпературные пламена, в которых присутствует много линий самых различных атомов.

Еще большими аналитическими возможностями обладает многоканальный атомно-эмиссионный спектрофотометр. Его принципиальная схема отличается тем, что после монохроматора в многоканальном атомно-эмиссионном спектрофотометре расположен не фотоэлемент, а диодная линейка, где в разных положениях размещено до 1000 диодов. Каждый из диодов соединен с ЭВМ, обрабатывающей суммарный сигнал и передающей аналитический сигнал (измеряется сила тока от каждого диода).

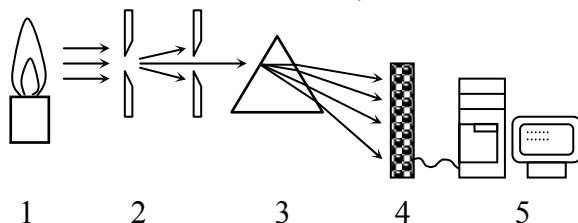


Рис. 3. Принципиальная схема многоканального атомно-эмиссионного спектрофотометра  
1 – горелка, 2 – входная щель, 3 – призма, 4 – диодная линейка, 5 – регистратор

Выбор системы информации может быть различным. В дуговом и искровом вариантах атомно-эмиссионной спектрофотометрии спектр регистрируют с помощью фотографической пластинки, т.е. фотографируют сам спектр. Анализ спектра дает полуколичественную информацию о составе вещества. Полуколичественный анализ вещества по спектру на пластинке основан на том, что интенсивность той или иной линии логарифмически связана с концентрацией вещества.

*Количественные методы* основаны на суммировании аналитического сигнала – усиленного фототока, полученного от светодиода либо от фотоэлемента, который обрабатывается компьютером, либо в простейшем случае подается на стрелочную шкалу прибора.

Сила фототока связана с концентрацией через коэффициент пропорциональности:

$$I = k C$$

Коэффициент  $k$  будет постоянным при постоянных электрических характеристиках системы, а также при постоянных концентрациях аналитико-активной формы в пламени.

- Концентрация аналитико-активной формы в пламени зависит от очень многих параметров:
- от скорости подачи аэрозоля в пламя, которая, в свою очередь определяется давлением газа во всасывающей системе прибора,
- от температуры пламени, т.е. от соотношения горючий газ - газ-окислитель.

Однако, в узкий промежуток времени, например, в течение часа, коэффициент  $k$  можно обеспечить постоянным.

## ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Внешний вид установки для пламенного атомно-эмиссионного анализа представлен на рис. 4.

При выполнении экспериментальных исследований следует строго соблюдать основные правила техники безопасности работ с горючим газом.

### Указания по технике безопасности:

1. При обнаружении неисправности в работе прибора или обнаружении утечки бытового газа из магистралей, немедленно отключить подачу газа к пламенному фотометру (перекрыть вентили

на панели управления и на газовом баллоне) и через 3-5 минут отключить подачу воздуха компрессором, отключить подачу напряжения к фотометру и проветрить помещение. Затем проинформировать о случившемся дежурного лаборанта и приступить к устранению повреждения.

2. Если по какой-либо причине пламя горелки погасло, немедленно отключить подачу газа к пламенному фотометру (перекрыть вентили «ГАЗ» на панели управления и на баллоне) и через 3-5 минут восстановить работу пламенной горелки

**Все работы с пламенным фотометром следует проводить только после полного приготовления набора калибровочных и анализируемых растворов.**

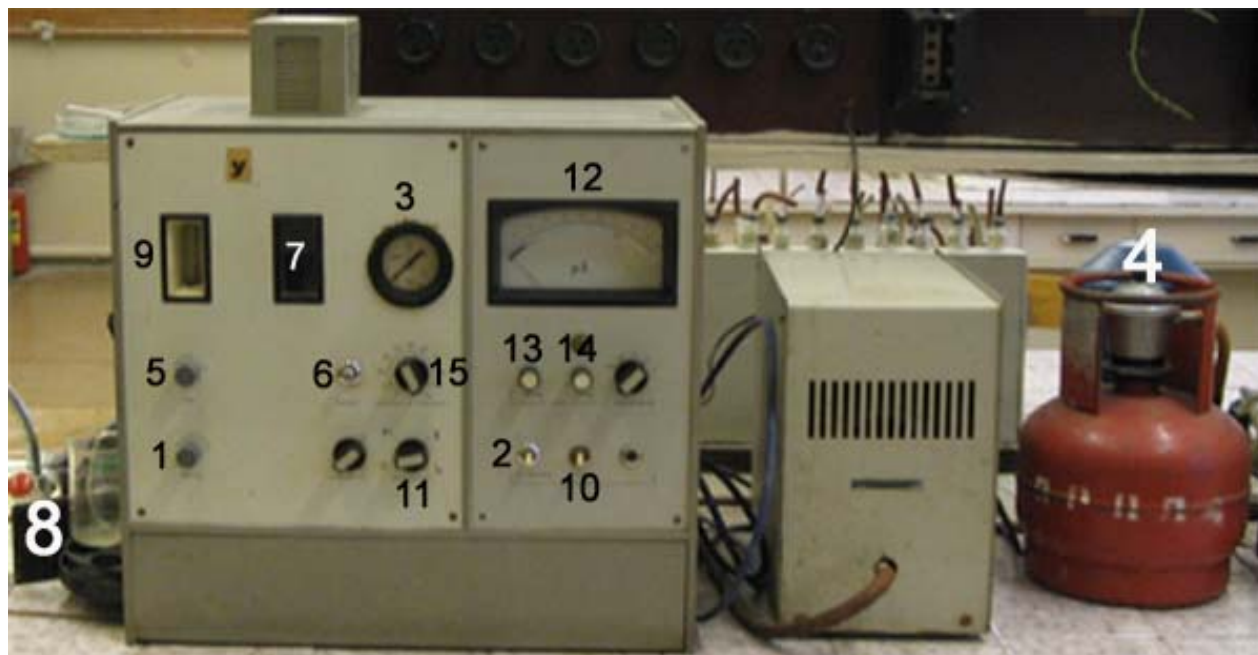


Рис. 4. Пламенный фотометр с компрессором и газовым баллоном.

### **ВКЛЮЧЕНИЕ И ПОДГОТОВКА ПРИБОРА К РАБОТЕ**

Перед включением прибора убедиться в том, что:

- прибор подключен к источнику воздуха и газа
- вентиль 5 «ГАЗ» на приборе закрыт
- редуктор 4 на баллоне закрыт
- под капилляром 8 установлен стакан с дистиллированной водой, предохраняющий капилляр от загрязнения

Последовательность действий по переводу пламенного фотометра в рабочий режим следующая:

1. Включить прибор в сеть переменного тока (220 В)
2. **Все последующие действия по приведению пламенного фотометра в рабочее состояние выполнять только в присутствии дежурного лаборанта, которого необходимо пригласить из 129 лаборатории**
3. На панели управления пламенного фотометра тумблером 10 включить прибор и тумблером 2 «компрессор» обеспечить подачу воздуха. С помощью вентилей 1 установить значение давления воздуха 0,4 – 0,6 атм по показаниям манометра 3.
4. Открыть редуктор 4 на баллоне с газом и вентилем 5 «ГАЗ» на панели управления фотометра установить значение давления газа 30-40, ориентируясь по показаниям ротаметра 9.

5. С помощью кнопки **6** «поджиг» на панели управления фотометра, обеспечить появление пламени газовой горелки и вентилем **5** «ГАЗ», наблюдая в смотровое окно **7**, установить такой режим пламени, чтобы все оно было окрашено только в фиолетово-голубой цвет, и сохранялся устойчивый режим горения с величиной внутренних конусов пламени 3-4 мм.
6. Установить нужный диапазон измерения, стрелку переключения светофильтров **11** поставить против определяемого элемента ( $K^+$  или  $Na^+$ ).
7. Установить ручками **13** и **14** стрелку гальванометра **12** на деление 0, распыляя через капилляр **8** дистиллированную воду. Распыляя стандартный раствор анализируемого элемента максимальной концентрации, ручкой **15** «ирисовая диафрагма», установить стрелку гальванометра на деление 100.
8. Еще раз по дистиллированной воде проверить нулевое деление стрелки и при необходимости повторить п.8.
9. Профотометрировать калибровочные растворы.
10. Профотометрировать исследуемые растворы. Если при измерении стрелка гальванометра отклоняется более чем на 100 делений, необходимо разбавить раствор в 5 – 100 раз.
11. Установить нужный диапазон для измерения концентрации второго компонента Для этого стрелку переключения светофильтров **11** поставить против определяемого элемента ( $Na^+$  или  $K^+$ ).
12. Повторить действия пп.7-10.
13. По окончании работ сначала перекрыть подачу газа к фотометру (перекрыть вентиль **5** «ГАЗ» и редуктор **4** на баллоне) и через 1 минуту отключить подачу воздуха компрессором, выключив тумблер **2**, отключить фотометр от сети.

*Работа 1. Определение содержания калия и натрия в доломите  
методом градуировочного графика*

При определении калия используются наиболее интенсивные резонансные линии с длинами волн 766.5 и 769.9 нм, а при определении натрия – 589.0 и 589.9 нм.

**1 этап.** Возьмите точную навеску доломита на аналитических (около 1 г), количественно перенесите ее в коническую колбу на 100 мл и растворите в минимальном количестве соляной кислоты (1:4). Количественно перенесите полученный раствор в мерную колбу 100 мл, доведите до метки дистиллированной водой и тщательно перемешайте.

**2 этап.** При приготовлении растворов для построения калибровочных графиков используют стандартный раствор с содержанием хлорида калия 1 г/л и хлорида натрия 1 г/л.

В мерные колбы объемом 100 мл отберите 2, 4, 6, 8 и 10 мл стандартного раствора, доведите объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешайте.

Для построения калибровочного графика часть калибровочных растворов для фотометрирования, а также часть анализируемого раствора поместите в пенициллиновые флаконы.

На основании полученных данных постройте калибровочный график в координатах:  $Y$  ( $\mu A$  – число делений) =  $f(X)$  ( $C$  - концентрация стандартного раствора).

Результат анализа выражают в массовых процентах содержания каждого из хлоридов - калия и натрия в анализируемом доломите.

## ***Работа 2. Определение солей аммония, калия и магния при совместном присутствии с применением ионного обмена и фотометрии пламени***

### **Принцип метода.**

При пропускании раствора, содержащего смесь солей сильных кислот через колонку с сульфокатионитом в Н-форме с достаточно большой обменной емкостью, происходит количественное поглощение катионов с вытеснением эквивалентного количества ионов водорода. Оттитровав в фильтрате выделившуюся в результате ионной реакции сильную кислоту щелочью, находят общую солевую концентрацию раствора. Если в исследуемом растворе имеется смесь солей, то, определив концентрацию, можно по разности найти содержание второй соли в растворе.

### **Методика анализа.**

**1 Этап.** Исследуемый раствор, содержащий смесь солей  $KCl$ ,  $NH_4Cl$ ,  $MgCl_2$  (всего 20 - 50 мг-экв) количественно переносят в мерную колбу на 100 мл, доводят до метки и, после тщательного перемешивания, отбирают в стакан на 100 – 250 мл часть раствора пипеткой на 50 мл. Этот раствор пропускают через предварительно подготовленную колонку с сульфокатионитом в Н-форме со скоростью 1 капля в секунду. Подготовленную колонку, а также исследуемую задачу получают у дежурного лаборанта в **129 лаборатории**.

Примечание. Колонка к работе готовится следующим образом: Навеску набухшего катионита КУ-2 (5 г в расчете на воздушно-сухой ионит) помещают в колонку диаметром 1 см и переводят катионит в Н-форму путём пропускания через колонку 2М раствора  $HCl$  до уравнивания концентрации ионов водорода на входе и на выходе из колонки. Проверку производят титрованием выходящего из колонки раствора кислоты, вымывают дистиллированной водой до нейтральной реакции по метилоранжу. На протяжении всей работы с колонкой ионит постоянно должен находиться под слоем жидкости, чтобы между зёрнами не было пузырьков воздуха, иначе при пропускании исследуемого раствора произойдёт прорыв катионов.

После количественного перенесения аликвотной части исследуемого раствора в колонку с ионитом, последнюю промывают дистиллированной водой. Фильтрат собирают в мерную колбу на 100 мл и доводят водой до метки, тщательно перемешивают и титруют аликвоты фильтрата по 20 мл 0,1 М раствором щелочи по метилоранжу. По результатам титрования рассчитывают общую солевую концентрацию раствора.

**2 Этап.** В другой аликвоте исходного раствора (10 мл) определяют соли аммония методом обратного титрования. Для этого к аликвоте анализируемого раствора 10 мл прибавляют 20 мл раствора 0,1 М щелочи и кипятят раствор до полного удаления аммиака (контролируя полноту удаления по лакмусовой бумажке или по фильтровальной бумаге, смоченной нитратом закиси ртути). Затем оттитровывают оставшуюся щелочь 0,1 М соляной кислотой в присутствии метилоранжа.

**3 Этап.** Содержание калия в исследуемом растворе находят методом фотометрии пламени, используя калибровочные растворы *Работы 1*. Количество магния равно общей солевой концентрации без содержания калия и аммония. Результат анализа выражают в граммах  $KCl$ ,  $NH_4Cl$ ,  $MgCl_2$  в исследуемом растворе.