

**ВОЗМОЖНОСТЬ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО УЧЕТА ВЛИЯНИЯ
КИСЛОТ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
МАГНИЯ МЕТОДОМ ПЛАМЕННОЙ
ЭМИССИОННОЙ ФОТОМЕТРИИ**

В. И. Барсуков, О. С. Дмитриев, А. А. Барсуков

*Кафедра «Физика», ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
г. Тамбов, Россия; phys@nnn.tstu.ru*

Ключевые слова: аэрозоль; вязкость; интенсивность излучения; поверхностное натяжение; растворы; расход; твердые частицы.

Аннотация: Показана возможность теоретического учета мешающего влияния кислот в пламенно-фотометрическом методе анализа по физико-химическим параметрам анализируемых растворов. Выведена формула для определения доли раствора, поступающего в плазму пламени. Отмечено совпадение расчетных и экспериментальных величин.

Обозначения

<p>A, b, l, m и z – постоянные;</p> <p>B – постоянная, зависящая от свойств газа и параметров установки;</p> <p>C и C_A – концентрации соответственно анализируемого элемента и кислоты;</p> <p>D_0 и D – средний и текущий диаметры частиц аэрозоля;</p> <p>dM/dt – интенсивность испарения вещества с поверхности одной частицы;</p> <p>I, I_0 – интенсивность излучения для кислотосодержащих и не содержащих кислоты растворов соответственно;</p> <p>K – коэффициент, зависящий от химической природы кислоты;</p> <p>k_p – коэффициент, характеризующий пропускную способность камеры распылителя;</p> <p>l_p – длина капилляра;</p> <p>\dot{N}_H, N – число частиц аэрозоля, осевших в камере, и распыляемых в единицу времени соответственно;</p> <p>N_n – число частиц, попадающих в пламя;</p> <p>n_i – число частиц данного диаметра;</p> <p>n_n – число частиц, прошедших камеру;</p> <p>$P(D)$ – вероятность появления частиц аэрозоля данного диаметра;</p> <p>ΔP – скорость газа относительно раствора;</p> <p>Q – расход раствора;</p>	<p>Q_n – количество раствора, попадающего в пламя в единицу времени;</p> <p>r – удельная теплота парообразования раствора;</p> <p>r_k – радиус капилляра;</p> <p>ΔT – разность между температурами пламени и поверхности испарения;</p> <p>U – подъемная сила распылителя;</p> <p>V – расход газа;</p> <p>V_n – объем частиц данного диаметра;</p> <p>y_i, y_t – практические и теоретические значения определяемой величины соответственно;</p> <p>α – коэффициент теплообмена;</p> <p>δ – доля раствора, поступающего в пламя;</p> <p>γ – отношение излучения атомов анализируемого элемента в присутствии кислоты к их излучению при отсутствии в растворе кислоты;</p> <p>η – динамическая вязкость раствора;</p> <p>λ – коэффициент теплопроводности газа;</p> <p>σ – среднее квадратическое отклонение;</p> <p>σ_0, ρ – поверхностное натяжение и плотность раствора соответственно;</p> <p>ξ – вероятность появления частиц данного диаметра;</p> <p>Ψ – критерий разделения.</p>
---	---

Введение

Очевидно, что кислоты, содержащиеся в анализируемых растворах, искажают определение элементов по их эмиссионным спектрам в пламенно-фотометрическом методе (ПФМ) [1]. Поэтому в настоящей работе сделана попытка аналитически связать некоторые физико-химические свойства растворов, такие как плотность, вязкость, поверхностное натяжение, кислотность с величиной мешающего действия на определение магния. Рассмотрен вопрос о возможности предварительного определения доли анализируемого раствора, поступающего в пламя.

Исследования проводили на спектрофотометре, конструкция которого описана в [1, 2]. Пламя – воздушно ацетиленовое. Аналитическая линия для магния 285,2 нм. Указаны методики и приборы для определения названных параметров анализируемых растворов. При определении ряда физических величин применили метод наименьших квадратов [3]. Расчеты производились на персональном компьютере.

Теоретический расчет влияния неорганических кислот на определение магния ПФМ

Экспериментальное определение мешающего действия неорганических кислот, таких как азотная, соляная, серная и фосфорная на определение ряда элементов ПФМ достаточно подробно проведено в [1, 2]. Показано, что это, в основном, связано с изменением физико-химических свойств растворов, поступающих в пламя с помощью пневматического распылителя.

В настоящей работе сделана попытка теоретического учета данного влияния. Величина аналитического сигнала, в данном случае интенсивности излучения, зависит от числа частиц, поступающих в пламя, и скорости их испарения. Эту зависимость можно представить в виде

$$I = f\left(N_n \frac{dM}{dt}\right), \quad (1)$$

где $N_n = \frac{k_p 6Q}{\pi D_0^3}$, а интенсивность испарения вещества с поверхности одной частицы определяется как [4]

$$\frac{dM}{dt} = \frac{\alpha \pi D_0^2}{r} \Delta T. \quad (2)$$

При испарении капель малых размеров коэффициент теплообмена определяется равенством $\alpha = 2\lambda / D_0$. Таким образом, уравнение (2) примет вид

$$\frac{dM}{dt} = \frac{2\lambda \pi D_0}{r} \Delta T, \text{ а уравнение (1) } I = f\left(k_p \frac{12Q\lambda}{rD_0^2} \Delta T\right) \text{ или } I = f(Q / D_0^2).$$

Количество анализируемого раствора, проходящего через распылитель в единицу времени, может быть представлено либо расчетным методом [1, с. 38] по

формуле Пуазейля $Q = \frac{\Delta P \pi r_k^4}{8l\eta}$, либо определено экспериментально, а средний диаметр частиц [1, с. 45] по формуле

$$D_0 = \frac{585}{U} \sqrt{\frac{\sigma_0}{\rho}} + 507 \left(\frac{\eta}{\sqrt{\sigma_0 \rho}} \right)^{0,45} \left(\frac{1000Q}{V} \right)^{1,5}.$$

Расчеты показали, что при содержании магния в анализируемых растворах в количестве 0,05; 0,10 и 0,20 мг/мл степень его ионизации в пламени пропан-бутан-воздух составляет 0,031; 0,021 и 0,015 соответственно, то есть незначительна и ею можно пренебречь. Тогда равенство (1) можно записать в виде

$$I = f\left(\frac{Q}{D^2} \frac{1}{\sigma_0 \eta} C C_A k_p\right).$$

Исходя из этого, относительное изменение интенсивности излучения атомов магния в пламени можно записать

$$\gamma = \frac{I}{I_0} = \frac{AQC^b}{D^2 \sigma_0^m \eta^l I_0} e^{kC_A^Z}. \quad (3)$$

Тогда для раствора, не содержащего кислоту, интенсивность излучения атомов магния в пламени будет определяться выражением

$$I_0 = \frac{AQ_0 C_0^b}{\sigma_0^m D_0^2 \eta_0^l},$$

в общем случае

$$I = \frac{AQC^b}{\sigma^m D^2 \eta^l}. \quad (4)$$

Значения коэффициентов в уравнении определяли методом наименьших квадратов [3], согласно которому $\sum (y_i - y_t)^2 = \min$, а значит и

$$\frac{\partial (\sum (y_i - y_t)^2)}{\partial x} = 0,$$

где y_i можно заменить на I_0 , а y_t на I .

Прологарифмировав последнее выражение (4) и взяв частные производные по всем параметрам и приравняв их нулю, получаем систему из четырех уравнений с четырьмя неизвестными A , b , l , m . Решая эту систему уравнений, получаем значения: $A = 5,82 \cdot 10^6$, $b = 0,75$, $l = 0,51$ и $m = 0,21$.

Введя в уравнение (3) величину

$$J = \frac{I_0 D^2 \sigma^m \eta^l}{AQC^b} \delta,$$

получим новое его выражение $J = e^{k_p C_A^Z}$, прологарифмировав которое, имеем $\ln J = k_p C_A^Z$. Вторичное логарифмирование этого выражения дает $\ln \ln J = \ln k_p + Z \ln C_A$. Вновь используя метод наименьших квадратов, получаем систему уравнений:

$$\begin{aligned} n \ln k_p + Z \sum \ln C_A &= \sum \ln \ln J, \\ \ln k_p \sum \ln C_A + Z \sum \ln^2 C_A &= \sum (\ln \ln J) \ln C_A. \end{aligned}$$

Решение данной системы дает значение параметра k_p для азотной кислоты, равное 0,252; соляной – 0,198; серной – 0,0478 и фосфорной – 0,0524. Значение параметра Z для всех кислот оказалось практически постоянной величиной равной 0,335. Очевидно, что параметр k_p для всех кислот отрицателен и, по-видимому,

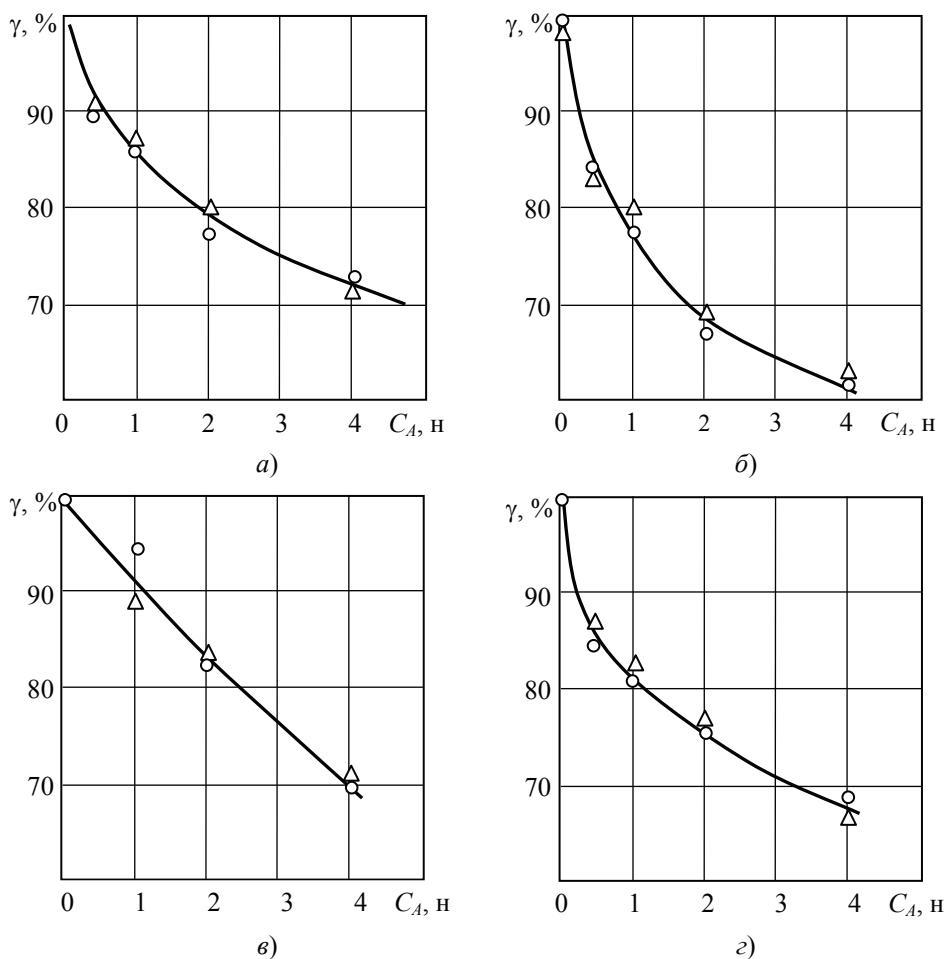


Рис. 1. Экспериментальное и теоретическое изменения интенсивности излучения магния в присутствии азотной (0,10 мг/мл Mg) (а), серной (0,10 мг/мл Mg) (б), соляной (0,05 мг/мл Mg) (в), фосфорной (0,20 мг/мл Mg) (з) кислот в растворе: о – экспериментальное определение γ ; Δ – теоретическое определение γ (вычисленное по (5))

связан с активностью кислот в растворах, характер изменения которых схож с изменением свойств самих растворов.

С учетом значений найденных коэффициентов формула (3) примет вид

$$\gamma = \frac{5,82 \cdot 10^6 Q C^{0,75}}{I_0 D^2 \sigma^{0,21} \eta^{0,51}} e^{-k_p C_A^{0,335}} \quad (5)$$

Из анализа приведенного рис. 1 сделан вывод, что экспериментальные и вычисленные по формуле (5) значения γ находятся в хорошем соотношении.

Теоретическое определение доли раствора, поступающего в пламя

Как показали экспериментальные данные [5], при прохождении частиц аэрозоля через камеру распылителя часть их осажается на стенках распылителя, а часть проходит в горелку. Критерий разделения для потока частиц, набегających на стенку, с одной стороны, имеет вид

$$\Psi = A \rho U D^2, \quad (6)$$

с другой стороны, он равен

$$\Psi = N_H / N_n. \quad (7)$$

Величину N_H можно представить как

$$N_H = N - N_n. \quad (8)$$

Подставив выражение (8) в (7), получим $\Psi = (N - N_n) / N_n$, откуда $N_n = N / (1 + \Psi)$.

Подсчитаем число частиц, образуемых распылителем в единицу времени. Известно, что распределение частиц по размерам подчиняется закону Гаусса, математическая запись которого имеет вид

$$P(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{-\frac{(D_0 - D)^2}{2\sigma^2}}.$$

Однако применение этого закона приводит к появлению интеграла, который невозможно вычислить. Поэтому, в первом приближении заменим закон Гаусса равномерным распределением, имеющим следующий вид:

$$P(D) = \begin{cases} 0, & -\infty \leq D \leq D_0 - 3\sigma; \\ \zeta, & D_0 - 3\sigma \leq D \leq D_0 + 3\sigma; \\ 0, & D_0 + 3\sigma \leq D \leq +\infty. \end{cases}$$

Из теории вероятности известно, что $\int_{D_0 - 3\sigma}^{D_0 + 3\sigma} P(D) dD = 0,995 \approx 1$. Величину

σ можно определить из следующих соображений. Распылитель не может образовывать частицы диаметром меньше или равным нулю в силу правила физической реализуемости. Тогда, учитывая, что кривая Гаусса симметрична относительно D_0 , можно записать $3\sigma = D_0 + D_{\min}$, и приняв $D_{\min} = 0$, получим

$$\sigma = D_0 / 3. \quad (9)$$

С учетом (9) получим $\int_{D_0 - 3\sigma}^{D_0 + 3\sigma} P(D) dD = \int_{D_0 - 3\sigma}^{D_0 + 3\sigma} \zeta dD = 1$ или, подставив в пределы

интегрирования значение (9), $\int_0^{D_{\max}} \zeta dD = 1$, интегрируя которое, имеем $\zeta = \frac{1}{D_{\max}}$.

С другой стороны, $\zeta = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n_i}{N} \approx \frac{n_i}{N}$, откуда

$$n_i = N / D_{\max}. \quad (10)$$

Расход раствора определяется следующим образом $Q = \int_0^{D_{\max}} n_i V_{r_i} dD$.

Подставив в это равенство значения n_i и V_{r_i} , и интегрируя его, получаем

$$Q = \frac{N}{D_{\max}} \int_0^{D_{\max}} \frac{\pi}{6} D^3 dD = \frac{\pi}{24} N D_{\max}^3,$$

или, преобразовав его с учетом того, что $D_{\max} = 2D_0$, имеем $N = 3Q / \pi D_0^3$.

Объем раствора, попадающего в пламя в единицу времени определим по формуле

$$Q = \int_0^{D_{\max}} \frac{\pi D^3}{6} n_n dD, \quad (11)$$

где n_n можно представить через критерий разделения как $n_n = n_i / (1 + \Psi)$.

С учетом формулы (10) оно примет вид

$$n_n = N \frac{1}{D_{\max}(1 + \Psi)}. \quad (12)$$

Подставляя формулу (6) в (12), а (12) в (11), с учетом сделанных выше замечаний, имеем

$$Q_n = \frac{\pi N}{6 D_{\max}} \frac{1}{2} \int_0^{\sqrt{t_{\max}}} \frac{tdt}{1 + A\rho Ut}.$$

Этот интеграл является табличным и, вычислив его, получаем

$$Q_n = \frac{2Q}{(4A\rho UD_0^2)^2} [4A\rho UD_0^2 - \ln(1 + 4A\rho UD_0^2)].$$

Обозначив $4A/\zeta = B$, $\Psi = B\rho UD_0^2$ получим окончательно

$$\delta = \frac{Q_n}{Q} = \frac{2}{\Psi^2} [\Psi - \ln(1 + \Psi)]. \quad (13)$$

Параметр B определен экспериментально $B = 0,088$.

Анализ проведенных исследований показал, что экспериментальные и вычисленные по формуле (13) значения доли раствора, поступающего в пламя, находятся в хорошем соответствии (табл. 1).

Таблица 1

Вычисленные и экспериментально найденные доли кислотосодержащего раствора магния, поступающего в пламя

Кислота	Концентрация кислоты, моль	Концентрация магния, мг/мл	Плотность раствора, кг/м ³	Поверхностное натяжение, мН/м	Вязкость, $\times 10^{-6}$ м ² /с	Расход воздуха, л/с	Средний диаметр частиц, мк	Доля раствора, в пламени, %		Абсолютное отклонение, %
								теоретическая	экспериментальная	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Азотная	0,0	0,10	0,998	71,61	1,033	0,058	72,1	7,02	7,87	+0,35
	0,5		1,019	69,43	1,026		68,7	7,04	6,99	-0,06
	1,0		1,029	71,05	1,025		69,2	6,89	8,21	+1,32
	2,0		1,030	67,77	1,024		67,5	7,20	8,61	+1,41
	4,0		1,128	66,80	1,060		62,8	8,32	7,55	-0,77

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Соляная	0,5	0,05	1,009	71,84	1,047	0,058	66,8	7,47	8,17	+0,70
	1,0		1,016	71,72	1,068		66,8	7,48	7,59	+0,11
	2,0		1,033	71,78	1,102		65,6	7,56	6,48	-1,08
	4,0		1,068	71,13	1,172		64,7	7,52	7,39	-0,13
Серная	0,5	0,10	1,018	76,57	1,062	0,058	70,4	7,32	8,30	+0,98
	1,0		1,037	76,51	1,091		70,0	7,23	8,39	+1,16
	2,0		1,075	76,77	1,145		66,9	7,22	7,00	-0,22
	4,0		1,150	77,58	1,292		66,0	7,51	8,78	+1,27
Фосфорная	0,5	0,20	1,008	71,75	1,075	0,078	68,3	8,25	8,98	+0,73
	1,0		1,018	71,87	1,105		68,5	8,40	7,98	-0,42
	2,0		1,038	71,92	1,171		68,8	8,17	8,59	+0,42
	4,0		1,066	73,22	1,329		65,4	8,73	9,00	+0,27

Заключение

Таким образом, зная физико-химические параметры анализируемого раствора, можно предварительно определить характер изменения интенсивности излучения при определении магния в кислотосодержащих растворах методом пламенной фотометрии и выбрать условия работы спектрофотометра для получения наибольшей чувствительности.

Список литературы

1. Барсуков, В. И. Пламенно-эмиссионные и атомно-абсорбционные методы анализа и инструментальные способы повышения их чувствительности / В. И. Барсуков. – М. : Машиностроение-1, 2004. – 171 с.
2. Планирование эксперимента при определении микроэлементов в водных растворах методом атомно-абсорбционной спектроскопии / В. И. Барсуков [и др.] // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2016. – Т. 22, № 1. – С. 114 – 121.
3. Налимов, В. В. Логические основания планирования эксперимента / В. В. Налимов, Т. И. Голиков. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Металлургия, 1981. – 152 с.
4. Лыков, М. В. Сушка распылением / М. В. Лыков. – М. : Пищепромиздат, 1955. – 124 с.
5. Брицке, М. Э. Анализ металлургических продуктов методом эмиссионной фотометрии пламени / М. Э. Брицке. – М. : Металлургия, 1969. – 224 с.

Possibility of Theoretical Consideration of the Effect of Acids on Results of the Magnesium Determination by Flame Photometric Method

V. I. Barsukov, O. S. Dmitriev, A. A. Barsukov

Department "Physics", TSTU, Tambov, Russia; phys@nnn.tstu.ru

Keywords: consumption; radiation intensity; solid particles; solutions; spray; surface tension; viscosity.

Abstract: The paper shows the possibility of theoretical consideration of the interfering effect of acids in flame photometric method for the analysis of physical-

chemical parameters of the solutions. The formula for determining the proportion of solution entering the flame plasma is obtained. Reasonably good agreement between the calculated and experimental values is observed.

References

1. Barsukov V.I. *Plammenno-emissionnye i atomno-absorbtsionnye metody analiza i instrumental'nye sposoby povysheniya ikh chuvstvitel'nosti* [Flame emission and atomic absorption methods of analysis and instrumental methods of increasing their sensitivity], Moscow: Mashinostroenie-1, 2004, 171 p. (In Russ.)
2. Barsukov V.I., Grebennikov M.V., Dmitriev O.S., Emel'yanov A.A., Barsukov A.A. [Experimental Design for Identification of Microelements in Aqueous Solutions by Atomic Absorption Spectroscopy], *Transactions of Tambov State Technical University*, 2016, vol. 22, no. 1, pp. 114-121, doi: 10.17277/vestnik.2016.01.pp.114-121 (In Russ., abstract in Eng.)
3. Nalimov V.V., Golikov T.I. *Logicheskie osnovaniya planirovaniya eksperimenta* [The logical design of experiment base], Moscow: Metallurgiya, 1981, 152 p. (In Russ.)
4. Lykov M.V. *Sushka raspyleniem* [Spray drying], Moscow: Pishchepromizdat, 1955, 124 p. (In Russ.)
5. Britske M.E. *Analiz metallurgicheskikh produktov metodom emissionnoi fotometrii plameni* [Analysis of metallurgical products by emission flame photometry], Moscow: Metallurgiya, 1969, 224 p. (In Russ.)

Möglichkeit der theoretischen Berücksichtigung des Einflusses der Säuren auf die Ergebnisse der Bestimmung des Magnesiums von der Methode der flammenden Emissionsphotometrie

Zusammenfassung: Es ist die Möglichkeit der theoretischen Berücksichtigung des störenden Einflusses der Säuren in der flammenden photometrischen Methode der Analyse nach den physikalisch-chemischen Parametern der analysierenden Lösungen gezeigt. Es ist die Formel für die Bestimmung des Anteiles der Lösung, die ins Plasma der Flamme einfließt, herausgeführt. Es ist das Zusammenfallen der Rechen- und Experimentalgrößen festgestellt.

Possibilité du mesurage théorique de l'influence des acides sur les résultats de la détermination du magnésium par la méthode de la photométrie émissive flambante

Résumé: Est montrée la possibilité théorique du mesurage théorique de l'influence nuisible de l'influence des acides dans la méthode photométrique émissive flambante de l'analyse par les paramètres physico-chimiques des solutions analysées. Est donnée la formule pour déterminer la part de la solution entrant dans le plasma de la flamme. Est notée la coïncidence des valeurs calculées et expérimentales.

Авторы: *Барсуков Владимир Иванович* – кандидат химических наук, доцент кафедры «Физика»; *Дмитриев Олег Сергеевич* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Физика»; *Барсуков Александр Андреевич* – студент, ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.

Рецензент: *Попов Николай Сергеевич* – доктор технических наук, профессор кафедры «Природопользование и защита окружающей среды», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.