

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ВЛИЯЮЩИХ ФАКТОРОВ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ ПЛАМЕННОЙ ЭМИССИОННОЙ ФОТОМЕТРИИ

В. И. Барсуков¹, М. В. Гребенников², О. С. Дмитриев¹,
А. А. Емельянов², А. А. Барсуков¹

*Кафедра «Физика» (1); Испытательный центр (2),
ФГБОУ ВО «ТГТУ»; г. Тамбов, Россия; phys@nnn.tstu.ru*

Ключевые слова: анализ; латинский квадрат; матрица; пламенная эмиссионная фотометрия; планирование эксперимента; факторы.

Аннотация: Рассмотрено применение метода двух- и трехфакторного дисперсионного анализа при изучении влияния V_2O_5 и времени накопления полезного сигнала на определение щелочных элементов Li, Na, K, Rb и Cs методом пламенной эмиссионной фотометрии. Показано, что значимыми факторами являются влияние V_2O_5 при определении Na и время накопления полезного сигнала для всех изучаемых элементов.

Практика применения методов пламенной эмиссионной фотометрии показывает, что интенсивность излучения атомов определяемых элементов сложным образом зависит от ряда факторов: образования новых соединений в плазме пламени, смещения равновесия диссоциации молекул, наложения мешающих излучений на аналитическую линию и ряда других причин [1 – 4]. Для выяснения некоторых влияющих факторов при определении щелочных элементов в данном случае перспективным может оказаться применение дисперсионного анализа с соответствующим планированием эксперимента [5 – 7]. Цель работы – проведение аналитического исследования влияния V_2O_5 и времени накопления аналитического (полезного) сигнала на интенсивность излучения атомов Li, Na, K, Rb и Cs в пламени. Исследование проводилось путем сравнения дисперсий по критерию Фишера и планирования эксперимента с использованием метода латинских квадратов в отличие от подходов, представленных в работах [8 – 12].

Для проведения исследований применили следующее аналитическое оборудование: пламенный спектрофотометр на базе двойного кварцевого монохроматора ДМР-4 с активной интегрирующей приставкой и спектрофотометр С-302 в совокупности с интегрирующим цифровым вольтметром В2-23, приспособленным для измерения эмиссии атомов в пламени смеси пропан–бутан–воздух, и приемы проведения анализа, представленные в работе [12]. Введение в схему регистрации интегрирующего устройства позволяет преобразовать сигнал эмиссии в единицы концентрации (при необходимости) и произвести усреднение сигнала в течение калиброванных промежутков времени.

В качестве реактивов использовали нитраты перечисленных металлов и V_2O_5 квалификации “х.ч.”. Аналитическими линиями при определении элементов являлись: для Li линия $\lambda = 670,8$ нм; Na – 589,0 нм; K – 766,5 нм; Rb – 780,0 нм; Cs – 852,1 нм.

При изучении влияния ванадия на определение элементов применили двух-факторный дисперсионный анализ, проведенный по схеме, показанной в табл. 1. Здесь по горизонтальной стороне расположены уровни содержания V_2O_5 (мг/мл) – фактор A , по вертикальной – содержание щелочного металла (мкг/мл) – фактор B . Величина интенсивности излучения атомов в пламени, в делениях регистрирующего прибора, для раствора, соответствующего i -му содержанию щелочного металла и j -му содержанию V_2O_5 , расположены в табл. 1 в виде значения x_{ij} , которое бралось как среднее арифметическое из восьми параллельных определений. Средняя квадратичная ошибка определений не превышала двух делений (в зависимости от концентрации определяемого элемента). Все опыты рандомизированы по времени.

Одновременно с фиксацией аналитического сигнала и вычислением средней квадратичной ошибки (стандартное отклонение) рассчитывался предел определения содержания элементов по формуле

$$[c] = \frac{2\sigma C}{I}, \quad (1)$$

где σ – среднее квадратичное отклонение, усл. дел. (деления применяемого измерительного прибора); C – концентрация исследуемого элемента, мкг/мл; I – величина аналитического сигнала (интенсивность излучения атомов металла), усл. дел.

В качестве примера в табл. 2 приведены результаты проведенных исследований для одного из рассматриваемых элементов – Li. Полученные в результате проведенных измерений данные для всех элементов обрабатывались по следующему алгоритму.

Таблица 1

Схема двухфакторного дисперсионного анализа

Уровень фактора B	Уровень фактора A					
	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6
B_1	x_{11}	x_{12}	x_{13}	x_{14}	x_{15}	x_{16}
B_2	x_{21}	x_{22}	x_{23}	x_{24}	x_{25}	x_{26}
B_3	x_{31}	x_{32}	x_{33}	x_{34}	x_{35}	x_{36}
B_4	x_{41}	x_{42}	x_{43}	x_{44}	x_{45}	x_{46}
B_5	x_{51}	x_{52}	x_{53}	x_{54}	x_{55}	x_{56}
B_6	x_{61}	x_{62}	x_{63}	x_{64}	x_{65}	x_{66}

Таблица 2

Интенсивность излучения атомов лития в пламени в присутствии V_2O_5

Li, мкг/мл	V_2O_5 , мг/мл					
	0	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0
0	0	3,6	4,3	9,8	17,7	30,2
1	1,3	5,6	9,1	12,4	17,3	28,4
5	11,1	11,0	14,9	17,1	22,1	35,1
10	23,4	22,5	20,3	31,5	35,0	39,3
20	52,7	44,5	41,3	50,8	59,7	65,3
30	69,8	76,9	74,1	71,7	65,9	82,6

1. Вычисление суммы квадратов величины интенсивности для всех наблюдений

$$G_1 = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k x_{ij}.$$

2. Вычисление суммы квадратов итогов по столбцам

$$G_2 = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k x_i^2.$$

3. Вычисление суммы квадратов итогов по строкам

$$G_3 = \frac{1}{k} \sum_{j=1}^k x_j^2.$$

4. Определение квадрата общего итога

$$G_4 = \frac{1}{k^2} \left(\sum_{i=1}^k x_i \right)^2 = \frac{1}{k^2} \left(\sum_{j=1}^k x_j \right)^2.$$

5. Нахождение выборочных дисперсий

$$S_0^2 = \frac{G_1 + G_4 - G_2 - G_3}{(k-1)^2}, \quad S_A^2 = \frac{G_2 - G_4}{k-1}, \quad S_B^2 = \frac{G_3 - G_4}{k-1},$$

где k – число наблюдений по строкам и столбцам.

Критерий Фишера определяли по формулам:

$$F_A = S_A^2 / S_0^2; \quad F_B = S_B^2 / S_0^2$$

и после его расчета получили, что в случае излучения атомов лития критерий Фишера $F_B = 4,83$, $F_A = 2,06$, для атомов Na соответственно 115 и 63, Rb – 408 и 2,17, Cs – 59 и 0,46.

Табличное значение критерия Фишера F при надежности 0,95 и степенях свободы $f_1 = 5$ и $f_2 = 25$ равно $F_{0,95} = 2,6$. Сравнивая полученные данные с табличным значением, приходим к выводу, что, как и следовало ожидать, F_B значительно влияет на излучение щелочных металлов в пламени, F_A – лишь в случае измерения эмиссии атомов натрия ($F_{Na} = 63 > F_{табл} = 2,6$).

Результаты исследований показали, что ванадий сложным образом влияет на излучение атомов натрия в пламени смеси пропан–бутан–воздух, что связано с наложением на аналитическую линию Na молекулярной полосы ванадия 610...630 нм. Графически данные исследования показаны на рис. 1:

– присутствие ванадия увеличивает эмиссионный сигнал Na (рис. 1, *a*) и сложным образом влияет на предел его определения (см. рис. 1, *б*), что связано с уменьшением ионизации атомов Na, а также со смещением равновесия диссоциации молекул ванадатов Na в сторону образования свободных атомов Na;

– увеличение концентрации анализируемого элемента ведет к увеличению ошибки определения (см. рис. 1, *a*, кривая 7) и нелинейной зависимости предела определения (см. рис. 1, *б*). Последнее связано со значительным изменением диапазона концентраций определяемого элемента.

Скорость изменения интенсивности излучения натрия значительно выше скорости изменения ошибки измерений (сравнить тангенс угла наклона линий 1 и 7) (см. рис. 1, *a*). При изучении влияния на величину аналитического сигнала атомов Li, Na, K, Rb и Cs времени регистрации (фактор C) по методу накопления сигнала с применением активной интегрирующей цепочки, также применили планирование эксперимента с помощью латинских квадратов, но для трехфакторного дисперсионного анализа. Форма планирования эксперимента прежняя, но с добавле-

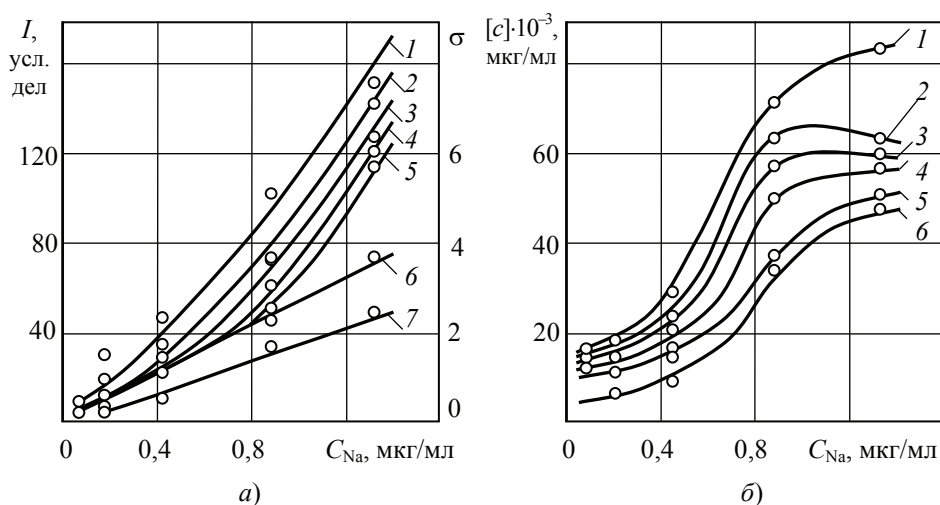


Рис. 1. Графики влияние ванадия при изучении характера излучения атомов Na:
a – влияние содержания V_2O_5 на интенсивность излучения при:
 1 – 6,0; 2 – 4,0; 3 – 2,0; 4 – 1,0; 5 – 0,5; 6 – 0,0; 7 – изменение среднего квадратичного отклонения; *б* – влияние на предел определения: 1 – без ванадия; 2 – содержание V_2O_5 в мг/мл: 0,5; 3 – 1,0; 4 – 2,0; 5 – 4,0; 6 – 6,0

нием в клетки квадратов соответствующих уровней времени накопления полезного сигнала от 2 до 50 с. Величина регистрируемого сигнала при излучении анализируемых атомов также бралась как средняя из восьми параллелей. Все опыты рандомизированы по времени. Схема регистрации аналитического сигнала и оборудование выбраны в соответствии с [7].

Обработка результатов измерений латинского квадрата проводилась по схеме, аналогичной предшествующим исследованиям с дополнением следующих шагов.

6. Вычисление суммы квадратов итогов по уровням фактора времени

$$G_5 = \frac{1}{k_y} \sum_{v=1}^k y_v^2,$$

где k_y – число уровней.

7. Определение дисперсии для каждого фактора

$$S_A^2 = \frac{G_2 - G_4}{k_y - 1}; \quad S_B^2 = \frac{G_3 - G_4}{k_y - 1}; \quad S_C^2 = \frac{G_5 - G_4}{k_y - 1}.$$

8. Нахождение дисперсии, связанной со случайностью наблюдений

$$S_0^2 = \frac{G_1 + 2G_4 - G_2 - G_3 - G_5}{(k_y - 1)(k_y - 2)}.$$

9. Расчет для каждого фактора критериев Фишера

$$F_A = S_A^2 / S_0^2; \quad F_B = S_B^2 / S_0^2; \quad F_C = S_C^2 / S_0^2.$$

10. Сравнение полученных дисперсий по критерию Фишера, $F_{\text{табл}} = 2,6$. Значимость рассматриваемых факторов определялось аналогично двухфакторному дисперсионному анализу.

В таблице 3, в качестве примера, представлены результаты измерения величины регистрируемого сигнала при излучении атомов Rb в пламени смеси пропан–бутан–воздух. Анализ проведенных исследований показал, что критерий Фишера при определении Li для изменения его концентрации $F_{Li} = 3,64$, присутствия $V_2O_5 - 2,07$, времени накопления полезного сигнала – 7,10; соответственно

Величина регистрируемого сигнала I и время накопления полезного сигнала при излучении атомов Rb в пламени в присутствии V_2O_5

Rb, мкг/мл	V_2O_5 , мг/мл					
	0	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0
0	2	5	10	20	40,0	50,0
	0	0	0,8	3,6	15,4	23,5
30	5	10	20,0	40,0	50,0	2,0
		12	21,5	86,6	52,0	3,4
60	10,0	20,0	40,0	50,0	2,0	5
	25,5	38,1	76,0	96,5	4,3	11,6
100	20,0	40	50	2,0	5	10,0
	65,8	122	149,0	6,5	15,0	29,0
200	40	50	2	5	10,0	20
	298,7	336,3	12,9	27,0	54,2	116,8
300	50	2	5	10,0	20,0	40
	423,1	15	38,8	88,8	12,6	236,0

Примечание: верхняя строка ячейки – время накопления полезного сигнала (фактор C); нижняя строка – величина регистрируемого сигнала I .

при определении Na – 8,1; 6,3; 26,9; K – 8,48; 1,86; 11,65; Rb – 8,30; 2,40; 9,30; Cs – 7,21; 2,21; 6,95. Сравнение данных значений с табличным значением критерия Фишера показывает значимость влияния содержания щелочных металлов лишь при определении Na и времени накопления полезного сигнала. В данном исследовании влияние V_2O_5 на эмиссию атомов Na является аналогичным рассмотренному. В качестве примера на рис. 2 показаны результаты роли накопления полезного сигнала с использованием пламенной эмиссионной фотометрии при определении только некоторых элементов. Тангенс угла наклона градуировочных графиков (чувствительность определения) увеличивается при определении Li в 40 раз; K – 30; Rb и Cs – 20 (рис. 2, а, в, д, ж кривые 1 и б). Однако увеличения предела определения исследуемых элементов не получено, так как не наблюдается пропорционального изменения ошибки определения σ , от которой он зависит (1).

Проведенные исследования показали, что введение V_2O_5 (F_A) в анализируемые растворы щелочных металлов в большей степени сказывается на определении Na и практически не влияет на определение остальных рассматриваемых

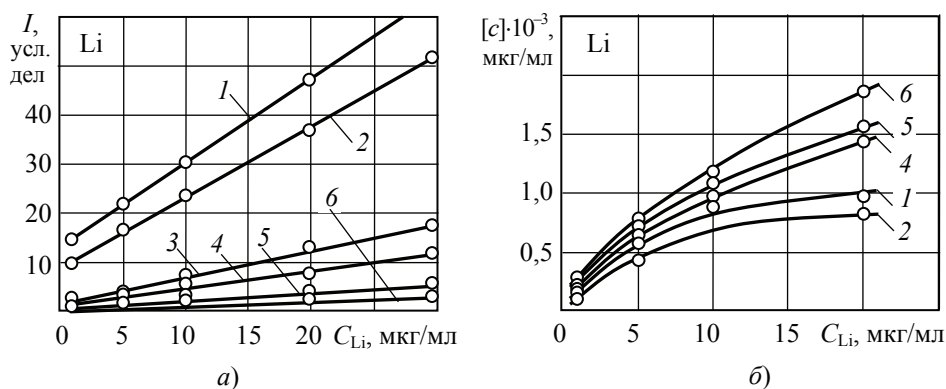


Рис. 2. Зависимости регистрируемой интенсивности излучения I (а) и чувствительности определения атомов щелочных металлов $[c]$ (б) в пламени от времени накопления полезного сигнала, с (начало):
 1 – 50; 2 – 40; 3 – 20; 4 – 10; 5 – 5; 6 – 2

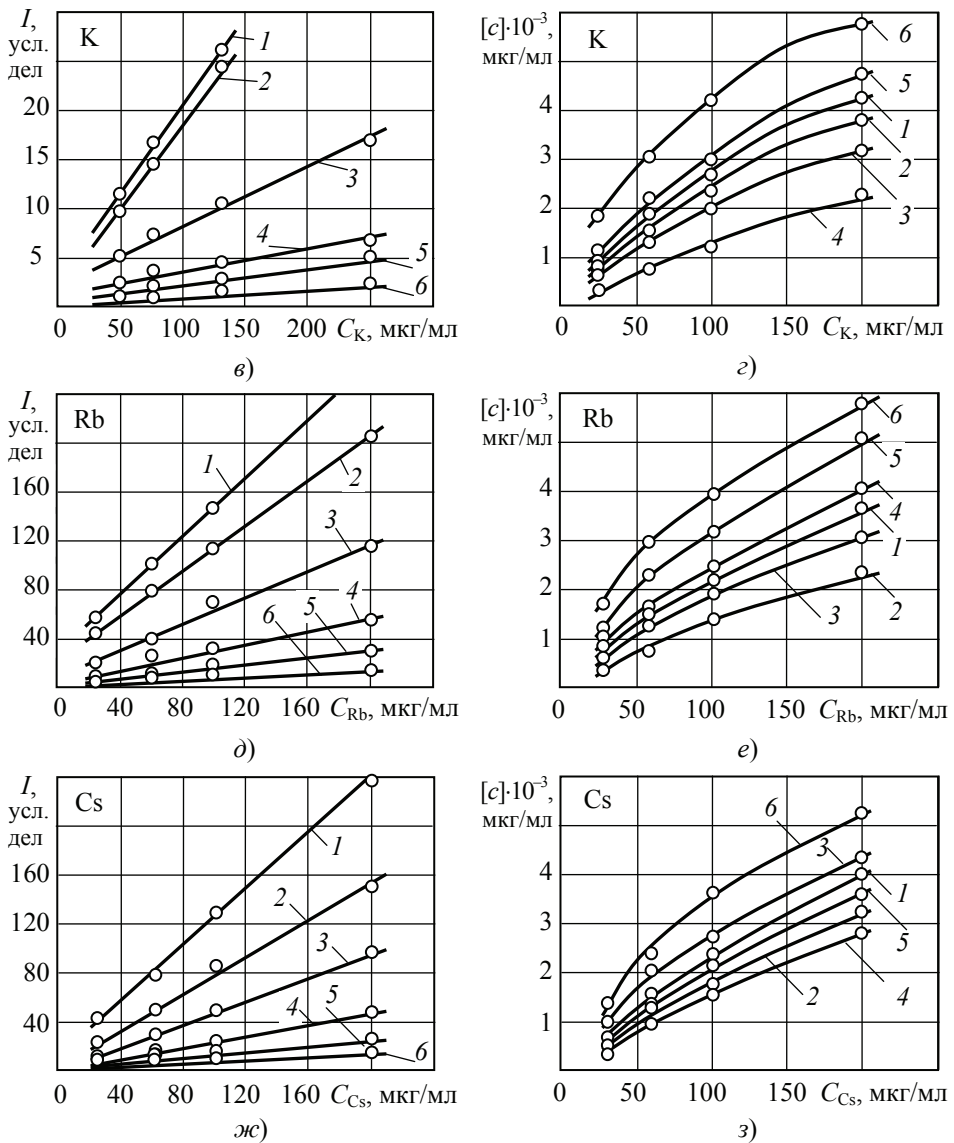


Рис. 2. Продолжение. Зависимости регистрируемой интенсивности излучения I (в, д, ж) и чувствительности определения атомов щелочных металлов $[c]$ (з, е, з) в пламени от времени накопления полезного сигнала, с:
 1 – 50; 2 – 40; 3 – 20; 4 – 10; 5 – 5; 6 – 2

элементов. Использование метода накопления полезного сигнала с помощью активной интегрирующей цепочки (F_C) позволило значительно снизить предел определения элементов, увеличить его чувствительность (угол наклона графиков) и подобрать оптимальное время интегрирования для всех. Оптимальное значение времени накопления сигнала при определении Li и Rb – 40 с, а K и Cs – 10 с.

Полученные результаты в дальнейшем учтены при разработке методик определения щелочных элементов в различных сплавах, содержащих ванадий. Проведенные исследования могут помочь работникам аналитических лабораторий при выборе условий проведения анализа, а также студентам, в учебных программах которых есть вопросы, связанные с дисперсионным анализом и планированием эксперимента.

Список литературы

1. Пупышев, А. А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ / А. А. Пупышев. – М. : Техносфера, 2009. – 784 с.
2. Пламенно-фотометрическое определение натрия в чистой V_2O_5 / В. Л. Золотавин [и др.] // Журн. приклад. спектроскопии. – 1965. – Т. 2, № 5. – С. 461 – 462.
3. Золотавин, В. Л. Пламенно-фотометрическое определение лития в гидратированной окиси ванадия / В. Л. Золотавин, Ю. Ф. Букреев, Л. К. Толстов // Журн. приклад. спектроскопии. – 1968. – Т. 9, № 1. – С. 18 – 20.
4. Flame-Photometric Investigation of Hydrochloric Acid Solutions of Sodium / Yu. F. Bukreev [et al.] // Journal of Applied Spectroscopy. – 1974. – Vol. 16, No. 2. – P. 153 – 157.
5. Адлер, Ю. П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю. П. Адлер. – М. : Наука, 2012. – 278 с.
6. Ляшков, В. И. Инженерный эксперимент : учебное пособие / В. И. Ляшков. – Тамбов : Изд-во ФГБУ ВПО «ТГТУ», 2014. – 81 с.
7. Шеффе, Г. Дисперсионный анализ / Г. Шеффе. – М. : Наука, 1980. – 512 с.
8. 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.
9. Барсуков, В. И. Математическое планирование эксперимента при определении состава проб методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии / В. И. Барсуков, Е. М. Бучнева // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2014. – Т. 20, № 4. – С. 793 – 800.
10. 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.
11. Барсуков, В. И. Планирование эксперимента при спектральном определении магния в водах / В. И. Барсуков, О. С. Дмитриев, А. А. Барсуков // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2015. – Т. 21, № 4. – С. 669 – 674.
12. Барсуков, В. И. Планирование эксперимента для фотометра с активной интегрирующей ячейкой / В. И. Барсуков, О. С. Дмитриев, А. А. Коробов // Тр. Естественнонауч. и гуманитар. фак. Тамб. гос. техн. ун-та : сб. науч. и науч.-метод. ст. – Тамбов : Изд-во Першина Н. В., 2014. – 334 с.

Study of Some Influencing Factors in Determining Alkali Elements by Flame Emission Photometry

V. I. Barsukov¹, M. V. Grebennikov², O. S. Dmitriev¹,
A. A. Emelyanov², A. A. Barsukov¹

*Department "Physics" (1); Testing Centre (2), TSTU,
Tambov, Russia; phys@nnn.tstu.ru*

Keywords: analysis; experiment planning; factors; flame emission photometry; Latin square; matrix.

Abstract: This paper describes the use of the method of two- and three-factor dispersive analysis in the study of the influence of vanadium pentoxide and the useful signal accumulation time on determination of the alkali metals Li, Na, K, Rb and Cs by flame emission photometry. It is shown that significant factors are the influence of V_2O_5 when determining Na and the accumulation time of the useful signal for all studied elements.

References

1. Pupyshev A.A. *Atomno-absorbtsionnyi spektral'nyi analiz* [Atomic absorption spectral analysis], Moscow: Tekhnosfera, 2009, 784 p. (In Russ.)
2. Zolotavin V.L., Bukreev Yu.F., Tolstov L.K., Bezrukov I.Ya. [Flame Photometric determination of sodium in pure V_2O_5], *Zhurnal prikladnoi spektroskopii* [Journal of Applied Spectroscopy], 1965, vol. 2, no. 5, pp. 461-462. (In Russ.)
3. Zolotavin V.L., Bukreev Yu.F., Tolstov L.K. [The flame photometric determination of lithium in the hydrated vanadium pentoxide], *Zhurnal prikladnoi spektroskopii* [Journal of Applied Spectroscopy], 1968, vol. 9, no. 1, pp. 18-20. (In Russ.)
4. Bukreev Yu.F., Barsukov V.I., Zolotavin V.L., Fedulov A.K. Flame-photometric investigation of hydrochloric acid solutions of sodium, *Journal of Applied Spectroscopy*, 1974, vol. 16, no. 2, pp. 153-157.
5. Adler Yu.P., Markova E.V., Granovskii Yu.V. *Planirovanie eksperimenta pri poiske optimal'nykh uslovii* [An experiment in the search for optimal conditions], Moscow: Nauka, 2012, 278 p. (In Russ.)
6. Lyashkov V.I. *Inzhenernyi eksperiment : uchebnoe posobie* [Engineering Experiment : Tutorial], Tambov: TSTU, 2014, 81 p. (In Russ.)
7. Sheffe G. *Dispersionnyi analiz* [Variance analysis], Moscow: Nauka, 1980, 512 p. (In Russ.)
8. Barsukov V.I. *Plamenno-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.)
9. Barsukov V.I., Buchneva E.M. Mathematical Planning of Experiments to Identify Composition of the Samples by Flame Atomic Absorption Spectroscopy, *Transactions of Tambov State Technical University*, 2014, vol. 20, no. 4, pp.793-800. (In Russ., abstract in Eng.)
10. 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. (In Russ., abstract in Eng.)
11. Barsukov V.I., Dmitriev O.S., Barsukov A.A. Experiment Design for Spectral Determination of Magnesium in Waters, *Transactions of Tambov State Technical University*, 2015, vol. 21, no. 4, pp. 669-674. (In Russ., abstract in Eng.)
12. Barsukov V.I., Dmitriev O.S., Korobov A.A. [Experiment planning for photometer with active integrating cell], *Trudy Estestvennonauchnogo i gumanitarnogo fakul'teta Tambovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta : sb. nauchn. i nauchn. metod. st* [Proceedings of the Natural Sciences and the Faculty of Humanities of Tambov State Technical University: Collection of scientific and methodological articles], Tambov: Izd-vo Pershina N.V., 2014, 334 p.

Forschung der einigen beeinflussenden Faktoren bei der Bestimmung der alkalischen Elemente von der Methode der flammenden Emissionsphotometrie

Zusammenfassung: Es ist die Anwendung der Methode der zwei- und dreifaktorigen Dispersionsanalyse beim Erlernen des Einflusses von V_2O_5 und der Zeit der Ansammlung des nützlichen Signals auf die Bestimmung der alkalischen Elemente Li, Na, K, Rb und Cs von der Methode der flammenden

Emissionsphotometrie betrachtet. Es ist gezeigt, dass die bedeutsamen Faktoren der Einfluss von V_2O_5 bei der Bestimmung von Na und die Zeit der Ansammlung des nützlichen Signals für alle erlernenden Elemente sind.

**Etude de certains facteurs influençants lors de la définition
des éléments alcalins par la méthode de la photométrie
d'émission de flamme**

Résumé: Est considérée l'application de la méthode à deux et à trois facteurs de l'analyse de dispersion lors de l'étude de l'influence de V_2O_5 et du temps de l'accumulation d'un signal utile sur la définition des éléments alcalins Li, Na, K, Rb et Cs par la méthode de la photométrie d'émission de flamme. Est montré que des facteurs significatifs sont l'influence de V_2O_5 lors de la détermination Na et le temps de l'accumulation d'un signal utile pour tous les éléments étudiés.

Авторы: *Барсуков Владимир Иванович* – кандидат химических наук, доцент, научный руководитель лаборатории «Атомная спектроскопия» кафедры «Физика»; *Гребенников Михаил Владимирович* – заместитель директора Испытательного центра; *Дмитриев Олег Сергеевич* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Физика»; *Емельянов Анатолий Алексеевич* – директор Испытательного центра; *Барсуков Александр Андреевич* – студент, ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.

Рецензент: *Мордасов Денис Михайлович* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Материалы и технологии», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.
