

УДК 543.225:546.33'41

## СОВМЕСТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА КАЛЬЦИЯ И НАТРИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ ПЛАМЕННОЙ ЭМИССИОННОЙ ФОТОМЕТРИИ

Г. Д. КЛИНСКИЙ, С. А. ИВАНОВ, Д. А. КНЯЗЕВ, А. П. КУДРЯВЦЕВА

(Кафедра неорганической и аналитической химии)

Метод пламенной фотометрии, характеризующийся достаточной точностью определения, простотой и быстротой анализа, особенно удобен для определения малых концентраций щелочных и щелочноземельных элементов, когда применение химических аналитических методов затруднено и малоэффективно. При решении ряда практических задач часто приходится иметь дело с растворами, содержащими от 1 до 5  $\mu$  определяемого компонента при 100 и более кратном избытке сопутствующего элемента. В связи с этим возникает необходимость в разработке методики, позволяющей наиболее быстро, эффективно и с удовлетворительной точностью определять малые количества одного компонента при значительном избытке другого сопутствующего элемента.

В данном сообщении описана методика пламенно-фотометрического анализа водного раствора натрия и кальция в широком интервале их концентраций. Методика использовалась при определении концентрационной зависимости константы равновесия в химобменной системе амальгама — органический раствор.

Измерения проводили на пламенном фотометре «Spectromom 381 L», снабженном интерференционными фильтрами. Этот прибор работает в эмиссионном режиме и позволяет использовать различные смеси распыляющего и горючего газов. Для получения надежно регистрируемого излучения использовали высокотемпературное пламя водородно-воздушной смеси ( $t$  2125—2397°C). Водородное пламя, как отмечается в работе [2], не содержит в видимой области в интервале  $425\text{—}527\text{ см}^{-1}$  характерного спектра, принадлежащего радикалу  $\text{C}_2$ . Рабочее давление воздуха и водорода при подаче в горелку было равно соответственно 0,65 и 0,15 ат. Усиление прибора при фотометрировании натрия и кальция составило соответственно 1 : 10 и 1 : 500.

Известно, что присутствие в анализируемом растворе нескольких элементов может привести к увеличению или снижению интенсивности излучения анализируемого компонента [1, 3], что, в свою очередь, приводит к значительным ошибкам при определении его концентрации. С целью ликвидации ошибки необходимо выбрать метод, позволяющий маскировать присутствие сопутствующего элемента. В работах [4, 5] показано, что при введении в анализируемые растворы алюминия в количестве, не превышающем 2000  $\mu$ , интенсивность излучения кальция снижается на 85—90%. Однако, как видно из рис. 1, введение в анализируемый раствор хлорида алюминия, приготовленного из алюминия особой чистоты с содержанием основного компонента 99,999%, не позволяет в должной мере снизить излучение кальция. Для того чтобы до-

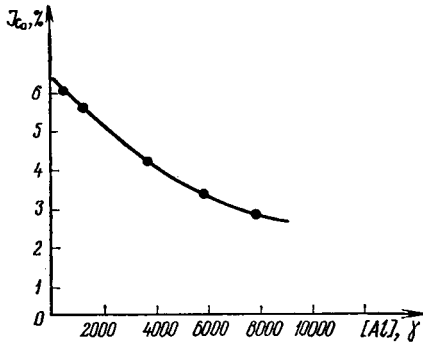


Рис. 1. Влияние алюминия на интенсивность излучения кальция. (концентрация кальция 96 γ).

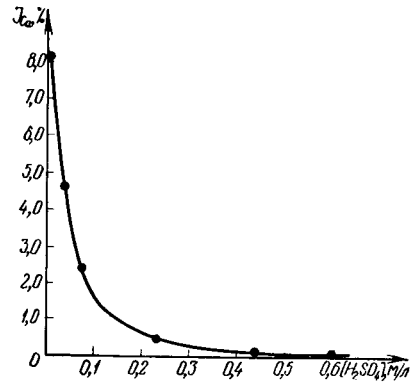


Рис. 2. Влияние  $H_2SO_4$  на интенсивность излучения кальция в присутствии алюминия (концентрация кальция 96γ, концентрация алюминия 1800 γ).

стигнуть этого, мы воспользовались анионным эффектом серной кислоты. Введение в фотометрируемые растворы серной кислоты до 0,7 моля и алюминия в количестве 1800 γ позволяет достигнуть полной маскировки кальция (рис. 2).

Таблица 1

Интенсивность излучения натрия при различном содержании кальция

| $C_{Na}:C_{Ca}$                   | Показатель                 | Номер опыта |      |      |      |      |       |
|-----------------------------------|----------------------------|-------------|------|------|------|------|-------|
|                                   |                            | 1           | 2    | 3    | 4    | 5    | 6     |
| Чистый Na                         | Интенсивность излучения, % | 4,4         | 6,2  | 6,8  | 9,3  | 13,7 | 14,0  |
|                                   | [Na], γ                    | 1,76        | 3,52 | 4,40 | 6,16 | 8,80 | 10,56 |
| 45,56                             | Интенсивность излучения, % | 3,3         | 4,8  | 6,3  | 7,1  | 9,6  | 14,1  |
|                                   | [Na], γ                    | 0,11        | 0,22 | 0,44 | 0,58 | 0,74 | 1,10  |
| 10,92                             | Интенсивность излучения, % | 3,1         | 4,6  | 7,8  | 9,3  | 11,8 | 16,0  |
|                                   | [Na], γ                    | 0,88        | 1,76 | 3,52 | 4,40 | 6,16 | 8,80  |
| 5,46                              | Интенсивность излучения, % | 3,5         | 6,0  | 11,1 | 13,7 | 18,9 | 25,0  |
|                                   | [Na], γ                    | 0,88        | 1,76 | 3,52 | 4,40 | 6,16 | 8,80  |
| 10,92+5000 Al                     | Интенсивность излучения    | 3,3         | 4,4  | 7,5  | 8,7  | 1,2  | 1,45  |
|                                   | [Na], γ                    | 0,88        | 1,76 | 3,52 | 4,40 | 6,16 | 8,80  |
| Чистый Na + $H_2SO_4$ 0,75 моль/л | Интенсивность излучения, % | 2,0         | 3,7  | 4,5  | 6,1  | 8,6  | 11,9  |
|                                   | [Na], γ                    | 1,37        | 2,74 | 3,42 | 4,78 | 6,87 | 8,21  |

Необходимо отметить, что присутствие серной кислоты в анализируемых растворах обуславливает незначительное снижение интенсивности излучения натрия (табл. 1). Поэтому для исключения ошибки при определении концентрации натрия измерения проводили относительно стандартных его растворов, содержащих 0,7 моля серной кислоты на 1 л. Присутствие алюминия в стандартных растворах натрия исключалось.

Интенсивность излучения кальция также в значительной степени зависит от количества натрия, находящегося в анализируемом растворе (табл. 2). Однако условий, при которых присутствие натрия достаточно легко маскируется, не было найдено. Наиболее эффективным приемом, позволяющим в данном случае достаточно точно определять концентра-

Интенсивность излучения кальция при различном содержании натрия (при выражении величины интенсивности излучения проценты переведены в десятичные дроби)

| Ca: Na    | Показатель    | Номер опыта |        |        |        |        |        |        |        |        |         |
|-----------|---------------|-------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|
|           |               | 1           | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      | 7      | 8      | 9      | 10      |
| Чистый Ca | Концентрация  | 2,4         | 4,8    | 12,0   | 36,1   | 48,0   | 60,1   | 96,0   | 144,0  | 192,0  | 240,5   |
|           | Интенсивность | 0           | 0,002  | 0,009  | 0,037  | 0,054  | 0,064  | 0,097  | 0,128  | 0,188  | 0,212   |
| 10,92     | Концентрация  | 9,62        | 19,24  | 38,48  | 48,10  | 67,84  | 96,20  | 115,4  | 144,3  | 192,4  | 240,5   |
|           | Интенсивность | 0,0040      | 0,0145 | 0,0375 | 0,0475 | 0,0650 | 0,0890 | 0,1045 | 0,1240 | 0,1640 | 0,02120 |
| 5,46      | Концентрация  | 4,81        | 9,62   | 19,24  | 24,05  | 33,67  | 48,10  | 57,70  | 72,15  | 96,20  | 120,25  |
|           | Интенсивность | 0           | 0,0039 | 0,0180 | 0,0250 | 0,0355 | 0,0500 | 0,0580 | 0,0690 | 0,0940 | 0,1100  |
| 2,73      | Концентрация  | 9,62        | 19,24  | 28,84  | 38,45  | 48,10  | 76,95  | 96,19  |        |        |         |
|           | Интенсивность | 0,0127      | 0,0290 | 0,0383 | 0,0507 | 0,0620 | 0,0890 | 0,1070 |        |        |         |
| 1,82      | Концентрация  | 9,62        | 19,24  | 28,86  | 38,45  | 48,10  | 76,95  | 96,19  |        |        |         |
|           | Интенсивность | 0,0118      | 0,0289 | 0,0428 | 0,0540 | 0,0640 | 0,0950 | 0,1103 |        |        |         |
| 1,09      | Концентрация  | 9,62        | 19,24  | 28,86  | 38,45  | 48,06  | 67,24  | 86,50  | 96,19  |        |         |
|           | Интенсивность | 0,0123      | 0,0290 | 0,0367 | 0,0465 | 0,0374 | 0,0910 | 0,1020 | 0,1152 |        |         |
| 0,728     | Концентрация  | 9,62        | 19,24  | 28,86  | 38,45  | 48,06  | 67,28  | 86,05  |        |        |         |
|           | Интенсивность | 0,0099      | 0,0259 | 0,0412 | 0,562  | 0,0665 | 0,0946 | 0,1470 |        |        |         |
| 0,248     | Концентрация  | 9,62        | 19,24  | 28,96  | 38,45  | 48,06  | 85,50  | 96,19  |        |        |         |
|           | Интенсивность | 0,0127      | 0,0236 | 0,0421 | 0,0573 | 0,0722 | 0,1440 | 0,1664 |        |        |         |
| 0,109     | Концентрация  | 4,81        | 9,62   | 14,40  | 19,24  | 28,84  | 38,45  | 48,00  | 72,00  | 96,00  |         |
|           | Интенсивность | 0,0900      | 0,0290 | 0,0480 | 0,0630 | 0,1090 | 0,1440 | 0,1740 | 0,2340 | 0,300  |         |
| 0,075     | Концентрация  | 9,62        | 19,24  | 28,84  | 38,45  | 48,10  |        |        |        |        |         |
|           | Интенсивность | 0,0424      | 0,0922 | 0,1465 | 0,1900 | 0,2205 |        |        |        |        |         |
| 0,05057   | Концентрация  | 9,62        | 19,24  | 28,84  | 38,45  | 48,10  |        |        |        |        |         |
|           | Интенсивность | 0,0618      | 0,1338 | 0,1928 | 0,2370 | 0,2850 |        |        |        |        |         |

цию кальция, является метод стандартных серий растворов с различным содержанием сопутствующего элемента.

Зависимость интенсивности излучения кальция от его содержания в анализируемом растворе можно описать линейным соотношением

$$I = b C_{Ca}, \quad (1)$$

причем величина  $b$  сохраняет постоянное значение только в определенном интервале концентраций фотометрируемого элемента.

Как видно из табл. 2, значение углового коэффициента  $b$  в значительной мере зависит от концентрации сопутствующего элемента, т. е. интенсивность излучения кальция является функцией двух переменных: концентрации натрия и кальция

$$I = [b([Na])] b C_{Ca}. \quad (2)$$

Соотношение (2) в общем случае является функцией двух переменных. Для нахождения концентрации кальция в таких растворах необходимо экспериментальное построение сетки калибровочных графиков для различного содержания сопутствующего компонента, что является достаточно трудоемким процессом. В связи с этим представляло определенный интерес отыскание эмпирического уравнения, описывающего функциональную зависимость (2).

Рассмотрим частный случай, когда концентрация кальция связана с концентрацией натрия следующим соотношением:

$$C_{Na} = K_1 C_{Ca}. \quad (3)$$

Тогда соотношение (2) примет вид

$$I = b([Na]) [C_{Ca}]. \quad (2)$$

где  $\frac{C_{Ca}}{C_{Na}} = K_1 = \text{const}$ . Оно является уравнением прямой линии для данного значения  $K_1$ . Из соотношения (4) следует, что величина  $b$  постоянна для данного значения  $K_1$ .

Исходя из экспериментальных данных (табл. 2) с помощью метода наименьших квадратов при доверительной вероятности  $\alpha = 0,95$  были рассчитаны величины угловых коэффициентов  $b$  для различного значения  $K_1$ . Полученные значения приведены в табл. 3. На рис. 3 представлена графическая зависимость углового коэффициента  $b$  от величины  $K_1$ . Данную гиперболическую зависимость с асимптотой, равной  $b_0 = 0,00088$ , можно представить в аналитическом виде следующим соотношением

$$K_1 = \frac{C_{Ca}}{C_{Na}} = \frac{C}{(b - b_0)} n, \quad (5)$$

где  $C$  и  $n$  константы.

Соотношение (5) легко приводится к виду

$$\lg K_1 = \lg \frac{C_{Ca}}{C_{Na}} = \lg C - n \lg (b - b_0), \quad (6)$$

которое является уравнением прямой линии.

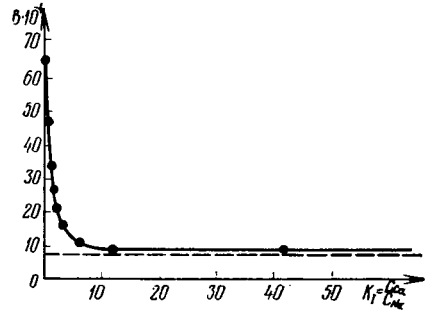


Рис. 3. Зависимость углового коэффициента  $b$  от соотношения  $C_{Ca} : C_{Na}$ .

описывающего функциональную

зависимость (2).

Для определения численных значений величин  $\lg C$  и  $n$  по методу наименьших квадратов с доверительной вероятностью  $\alpha=0,95$  использовались значения  $b$ , представленные в табл. 3.

В этом случае соотношение (6) принимает следующий вид:

$$\lg K_1 = \lg \frac{C_{Ca}}{C_{Na}} = -(4,003 \pm 0,105) - (1,187 \pm 0,033) \lg (b - b_0). \quad (7)$$

Т а б л и ц а 3

Значения угловых коэффициентов  $b$ , рассчитанные из экспериментальных величин с помощью метода наименьших квадратов и по соотношению (7)

| Соотношение $\frac{Ca}{Na}$<br>$K_1 = Na$ | Расчет по методу наименьших квадратов | Расчет по соотношению (7) |
|---|---------------------------------------|---------------------------|
| 45,55                                     | $Y=(0,00087 \pm 0,00001)X$            | $Y=0,00090X$              |
| 10,92                                     | $Y=(0,00088 \pm 0,00001)X$            | $Y=0,00094X$              |
| 5,46                                      | $Y=(0,00096 \pm 0,00001)X$            | $Y=0,00098X$              |
| 2,73                                      | $Y=(0,00110 \pm 0,00004)X$            | $Y=0,00106X$              |
| 1,82                                      | $Y=(0,00120 \pm 0,00004)X$            | $Y=0,00114X$              |
| 1,09                                      | $Y=(0,00164 \pm 0,00004)X$            | $Y=0,00158X$              |
| 0,7280                                    | $Y=(0,00136 \pm 0,00002)X$            | $Y=0,00143X$              |
| 0,4965                                    | $Y=(0,00164 \pm 0,00004)X$            | $Y=0,00165X$              |
| 0,2480                                    | $Y=(0,00226 \pm 0,00002)X$            | $Y=0,00225X$              |
| 0,1090                                    | $Y=(0,00320 \pm 0,00007)X$            | $Y=0,00363X$              |
| 0,0750                                    | $Y=(0,00470 \pm 0,00014)X$            | $Y=0,00464X$              |
| 0,0506                                    | $Y=(0,00620 \pm 0,00002)X$            | $Y=0,00612X$              |
| Чис-<br>тый Ca                            | $Y=(0,00092 \pm 0,00002)X$            | $Y=0,00090X$              |

Как показано в табл. 3, численные значения  $b$ , рассчитанные по уравнению (7), хорошо согласуются с экспериментальными значениями угловых коэффициентов  $b$ . Таким образом, уравнение (7) позволяет построить калибровочный график для любого соотношения концентраций кальция и натрия. Кроме того, полученное уравнение можно использовать для проверки правильности результатов фотометрического определения кальция при его присутствии в растворе совместно с натрием, если заранее известно соотношение их концентраций.

Численные значения коэффициентов уравнения (7) справедливы только для данных условий

определения (давление распыляемого и горючего газов; используемой смеси горючего и распыляемого газов; данного интервала концентраций).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Боровик-Романова Т. Ф. О взаимном влиянии щелочных элементов при определении пламенным фотометром. «Журн. аналит. хим.», 1961, т. 16, вып. 6, с. 664—669. — 2. Полуэктов Н. С. Методы анализа по фотометрии пламени. М., «Химия», 1967. — 3. Полуэктов Н. С., Иткун Р. А. Увеличение интенсивности излучения металлов в пламени при подавлении ионизации.

«Журн. аналит. хим.», 1961, т. 16, вып. 3, с. 260—267. — 4. Полуэктов Н. С., Попова С. Б. Соединения, образующиеся при гашении излучения кальция и стронция солями алюминия, циркония и урана. «Журн. аналит. хим.», 1960, т. 15, вып. 4, с. 437—442. — 5. Schuhnecht W., Schinhel H. "Z. anal. Chem.", 1963, Bd 194, S. 161.

Статья поступила 30 мая 1978 г.

#### SUMMARY

The technique of emissive flame-photometric analysis of calcium and sodium when both are present in the water solution at a wide concentration range has been developed. It has been shown that the addition of sulphuric acid up to 0.7 mol/l and 1800  $\gamma$  of aluminium fully disguises calcium when sodium is to be determined. An empiric equation describing the functional correlation between the intensiveness of calcium radiation and its concentration in the solution, the content of the accompanying element — sodium — being different, has been obtained.