

Обробка результатів фізичних та хімічних експериментів

УДК 543.423.1

Д.С. Ольховіков¹, В.В. Марков², О.А. Піпа¹

¹ Харківська загальноосвітня школа I – III ступенів № 136, Харків

² Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, Харків

АТОМНО-ЕМІСІЙНЕ ВИЗНАЧЕННЯ НАТРІЮ В МІНЕРАЛЬНІЙ ВОДІ З ВИКОРИСТАННЯМ ФЛАЙБЕК-ГЕНЕРАТОРУ ДЛЯ ІСКРОВОЇ АТОМІЗАЦІЇ ПРОБИ

Розроблено простий атомно-емісійний спектрометр, що дозволяє оперативно проводити визначення вмісту Натрію у воді. Новим є застосування іскрової атомізації проби, що дозволяє зробити прилад дуже компактним порівняно із промисловими зразками. Обрана схема отримання та обчислення спектру показала свою надзвичайну простоту та універсальність. Прилад було виготовлено та проведено дослідження складу мінеральних вод. Отримані результати відповідають дійсності. Показана можливість його застосування для вирішення такої категорії задач.

Ключові слова: атомно-емісійний аналіз, спектроскоп, спектр, іскрова атомізація.

Вступ

Проблема якості води є дуже значущою у масштабі всього світу. Вплив якості води на здоров'я людини є беззаперечним. Він може бути як прямим, через присутність збудників хвороб, так і непрямим, завдяки виходу концентрацій домішок за допустимі межі [1]. Охопити в даній роботі всі параметри якості води не можна через надто велику їх кількість. Однією з груп параметрів є концентрації катіонів металів. Метали можуть бути надзвичайно шкідливими, такими як Плюмбум, неприпустимими з точки зору органолептичних якостей води, як Купрум, або відносно нейтральними до організму, такими як Натрій або Калій. Таким чином, проблема контролю якості води є актуальною.

Для визначення металів у воді зазвичай використовують методи атомної емісії для металів Іа та Іа підгруп та метод атомної абсорбції для великої кількості перехідних металів. Ці методи достатньо точні, їх чутливість достатня для визначення металів в концентраціях, менших за ГДК, оперативні, але потребують складного, дорогого та громіздкого обладнання. Класичні методи визначення, такі як титриметрія та гравиметрія, потребують значного часу та трудовитрат для точного визначення показників [2]. Тому виникає питання, чи можливе оперативне визначення вмісту металів у воді. Альтернативи атомно-спектральним методам не вбачається. Реалізувати власноруч атомно-абсорбційне визначення досить складно через великі вимоги методу до оптичної схеми пристрою. Але атомно-емісійне визначення окремих металів цілком можливе без застосування промислового приладу.

Тому метою роботи є визначення вмісту Натрію в мінеральній воді методом атомно-емісійної спектроскопії.

Метод атомної емісії базується на розігріві зразка до температури понад 1000 °С, переході його у пару та згодом в плазму, яка випромінює світло. Цей спектр лінійчатий, тому можна виділити окремі спектральні лінії, відповідні кожному металу. Інтенсивність випромінювання прямо пропорційна вмісту досліджуваного металу у зразку. Тому для успішного виконання даної роботи потрібно вирішити три питання:

1. Переведення зразка у стан плазми.
2. Виділення окремих спектральних ліній.
3. Визначення інтенсивності випромінювання

в залежності від довжини хвилі, тобто побудова спектра плазми.

Усі ці питання можна вирішити. Оскільки чутливість доступного обладнання досить невелика, як предмет дослідження обрано концентрацію Натрію через інтенсивне випромінювання. В мету роботи не входить розробка приладу, який може конкурувати з промисловими, а лише демонстрація такої можливості. Об'єктом дослідження є мінеральні води, оскільки вони зазвичай містять значну кількість Натрію.

Для генерації випромінюючої плазми зазвичай використовують газо-кисневе полум'я, але це не відповідає умові компактності пристрою. З доступних джерел плазми найбільш реальним до застосування є електричний розряд. Літературний пошук показав, що найбільш простим є застосування флайбек-генератору на базі автомобільної котушки запалення з живленням від літєвого акумулятору. Для

розкладення світла в спектр зазвичай використовують призму, але є більш зручний спосіб з застосуванням дифракційної ґратки. Вона більш компактна та абсолютно нечутлива до геометрії оптичного тракту. Фіксація та обчислення спектру зроблена за допомогою цифрової фотокамери, обчислення проведено через онлайн-сервіс Spectral Workbench [3].

Робота є практичною. Результатами роботи є застосування нового методу атомізації та практична реалізація аналізу методом атомної емісії. Розроблено схему прибору, яка є доступною для повторення та може бути використана для аналізу води.

Літературний огляд явищ, що використовуються в ході роботи

1. Хвильова теорія світла

Основне положення хвильової теорії світла полягає в тому, що світло має хвильову природу, тобто поводить себе як електромагнітна хвиля, від довжини якої залежить колір видимого нами світла. Вона розглядає світло як сукупність поперечних монохроматичних електромагнітних хвиль, а спостережувані оптичні ефекти – як результат їх інтерференції. При цьому вважається, що в відсутності переходу енергії випромінювання в інші види енергії ці хвилі не впливають одна на одну в тому сенсі, що, викликавши в деякій зоні простору інтерференційні явища, хвиля продовжує поширюватися далі без зміни своїх характеристик. Використання уявлення про світло як хвилі дозволяє пояснити явища, пов'язані з інтерференцією і дифракцією, в тому числі структуру світлового поля (побудова зображень і голографію) [4].

З'єднанням принципу елементарних хвиль з принципом інтерференції, Френель, крім того, роз'яснив уявне протиріччя між прямолінійним поширенням світла і його відхиленням. Елементарні хвилі заходять і в тінь предмета, але тут вони гасять один одну завдяки інтерференції, за винятком кількох світлових смуг, що лежать біля межі тіні.

Дифракція хвиль (лат. diffractus – буквально розламаний, переламаний, дифрагування перешкоди хвилями) – явище, яке проявляє себе як відхилення від законів геометричної оптики при поширенні хвиль. Вона являє собою універсальне хвильове явище і характеризується одними і тими ж законами при спостереженні хвильових явищ різної природи.

Дифракція нерозривно пов'язана з явищем інтерференції. Більше того, саме явище дифракції часто трактують як випадок інтерференції обмежених у просторі хвиль (інтерференція вторинних хвиль). Загальною властивістю всіх ефектів дифракції є залежність ступеня її прояви від співвідношення між довжиною хвилі і розміром ширини хвильового фронту, або непрозорого екрану на шляху його розповсюдження, або неоднорідностей структури самої хвилі.

Спочатку явище дифракції трактувалося як дифрагування хвилею перешкоди, тобто проникнення хвилі в область геометричної тіні. З точки зору сучасної науки визначення дифракції як обминання світлом перешкоди визнається недостатнім (занадто вузьким) і не цілком адекватним.

Дифракційна ґратка – оптичний прилад, дія якого заснована на використанні явища дифракції світла. Вона являє собою сукупність великого числа регулярно розташованих штрихів (щілин, виступів), нанесених на деяку поверхню.

Так виглядає промінь білого світла, що пройшов через прозору дифракційну ґратку. Нульовий максимум ($m = 0$) відповідає світлу, що проходить крізь ґратку без відхилень. У силу дисперсії решітки в першому ($m = \pm 1$) максимумі можна спостерігати розкладання світла в спектр. Кут відхилення зростає з ростом довжини хвилі (від фіолетового кольору до червоного). Дифракційна картина показана на рис. 1.

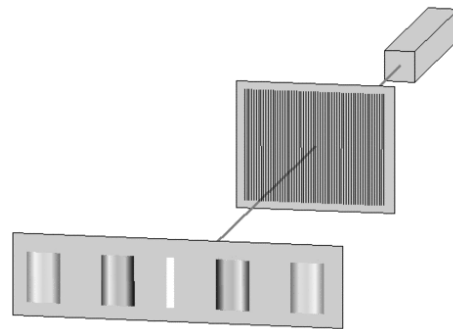


Рис. 1. Схема розщеплення спектру дифракційною ґраткою

Відстань, через яку повторюються штрихи на ґратці, називають періодом дифракційної ґратки d . Якщо відомо число штрихів (N), що припадають на 1 мм ґратки, то період ґратки знаходять за формулою:

$$d = 10^{-3}/N.$$

Нарізка компакт-диска може вважатися дифракційною ґраткою.

Залежність відхилення променя при проходженні через дифракційну ґратку:

$$d \sin \alpha = k\lambda, \quad (1)$$

де d – період ґратки; α – кут відхилення променя; k – порядок спектру: $k=0$ для променя, що пройшов прямо, ± 1 для спектру, найближчого до прямого променя, ± 2 для наступного, і так далі; λ – довжина хвилі світла.

Червоне світло відхиляється сильніше, ніж фіолетове.

2. Метод атомної емісії

Під спектральним аналізом розуміють сукупність прийомів за допомогою яких, в результаті вимірювання спектрів досліджуваного зразка, кількісно визначають вміст у ньому відповідних елементів. Зазвичай спостерігають спектральні лінії, що лежать у видимій і ультрафіолетовій областях спектру [5].

Відомі три основних спектральних методи визначення елементного складу речовини. Найбільш давно відомий атомно-емісійний спектральний аналіз був відкритий Г. Кирхгофом і Р. Бунзеном в 1859 році, його зазвичай називають просто спектральним аналізом. У 1955 році Дж.Н. Уолш запропонував використовувати для хімічного аналізу не лінії емісії, а лінії поглинання атомів. Ця робота вважається початком широко вживаного зараз атомно-абсорбційного аналізу. Через 10 років Дж.Д. Вайнфорднер з співавторами описали аналітичний метод, заснований на спостереженні спектрів флуоресценції атомів визначуваних елементів, – це метод атомно-флуоресцентного аналізу.

Атомно-емісійний спектральний аналіз – це метод визначення хімічного складу речовини за спектром випромінювання його атомів під впливом джерела збудження (дуга, іскра, полум'я, плазма).

При використанні методів атомної спектроскопії зразок (частіше розчин), що містить аналізовані речовини, тобто елементи, зміст яких треба визначити, розпилюється у вигляді струменя дрібних крапельок. Невелика частина цього потоку переноситься до осередку атомізації, в якості якої зазвичай використовуються полум'я, піч або плазма. У високотемпературному середовищі джерела атомізації розчинник аерозолу випаровується практично миттєво, залишаючи сухі частки аналізованого зразка. Ці частинки швидко перетворюються на газоподібні молекули, вільні нейтральні атоми або іони.

У всіх трьох методах енергія передається цим атомам, але механізм, за яким відбувається збудження атомів, і способи вимірювання відповідних сигналів різні.

Збудження атомів відбувається при переході одного або декількох електронів на більш віддалений енергетичний рівень. У нормальному стані (незбудженому) атом має найменшу енергію E_0 . У збудженому (нестійкому) стані атом може перебувати дуже короткий час ($\approx 10^{-7} - 10^{-8}$ с) і завжди прагне зайняти нормальний незбуджений стан. При цьому атом віддає надлишкову енергію у вигляді випромінювання фотона.

$$E_2 - E_1 = h\nu = hc/\lambda,$$

де E_2 , E_1 – енергія верхнього і нижнього рівня; ν – частота; c – швидкість світла; λ – довжина хвилі випромінювання; h – постійна Планка.

Для переходу атома на більш високий енергетичний рівень йому необхідно передати енергію, що зветься потенціалом збудження.

Найменша енергія, необхідна для відриву від збудженого атома його зовнішнього валентного електрона – потенціал іонізації (енергія збудження).

Спектральна лінія – випромінювання певної однієї довжини хвилі, відповідна певному енергетичному переходу збудженого атома.

Інтенсивність спектральної лінії I прямо пропорційна числу збуджених частинок, тому що збудження атомів має термічну природу. Збуджені і незбуджені атоми перебувають між собою в термодинамічній рівновазі. При постійній температурі число збуджених частинок прямо пропорційно загальному числу даних атомів в пробі. Загальне число атомів прямо пропорційно концентрації елемента в пробі.

Таким чином, інтенсивність емісійної спектральної лінії може бути використана як аналітичний сигнал для визначення концентрації елемента:

$$I = ac,$$

де a – коефіцієнт, що залежить від умов проведення процесу.

Атомно-емісійний спектральний аналіз – практично найпоширеніший експресний високочутливий метод ідентифікації та кількісного визначення малих концентрацій елементів. Важливою перевагою методу в порівнянні з іншими оптичними спектральними, а також багатьма хімічними та фізико-хімічними методами аналізу є можливість одночасного кількісного визначення великої кількості елементів в широкому інтервалі концентрацій з достатньою точністю при використанні малої маси проби [6].

Спектральний аналіз (за винятком деяких особливих випадків) не придатний для визначення типів зв'язків між елементами, тобто ідентифікації сполук, присутніх у зразку. Як і всі інструментальні методи аналізу, кількісний спектральний аналіз заснований на порівняльному дослідженні аналізованого зразка і стандартних зразків відомого складу.

Спектрометричний метод, інтенсивність ліній у якому визначають зазвичай за допомогою фотопоможувача та вимірювальної електронної апаратури, відноситься до об'єктивних методів кількісного аналізу. Цей спосіб вимірювання інтенсивностей є більш точним і експресним порівняно зі спектрографічним, але потребує дорогого і непростого в обслуговуванні обладнання.

3. Метрологічне забезпечення атомно-емісійного аналізу

Метод градувального графіка [2]

У цьому випадку градувальний графік будують заздалегідь по великому числу точок. Для побудови графіка використовують до кількох десятків стандартних зразків. Спектр кожного стандартного зразка фіксується багато разів в одних і тих же умовах, дані накопичуються протягом тривалого часу, отримані результати усереднюють в одиничному вимірі.

Метод добавок

Метод добавок застосовується, коли не можна використовувати стандартні зразки. При аналізі порошкових проб, розчинів, коли загальний склад матеріалу, що підлягає аналізу, невідомий або його неможливо відтворити.

Суть методу полягає в додаванні до досліджуваного матеріалу певного додатку аналізованого елемента, що вводиться зазвичай у вигляді солі. Оптимальне число сумішей 3 – 5. За отриманими таким чином зразками будують графік. Умови аналізу та добавки підбирають так, щоб графік був лінійним. Далі проводять обчислення звичайним способом.

4. Спектральні характеристики електричних розрядів

Основними класами електричних розрядів в газовому середовищі за атмосферного тиску є дугові, іскрові та коронні розряди [7].

Дуговий розряд характеризується постійним характером, великою силою току, малою напругою, великим ступенем іонізації газу та значними турбулентними явищами. Можливість використання дугового розряду для атомно-емісійної спектроскопії є досить сумнівною через малу концентрацію нейтральних атомів в каналі розряду.

Коронний розряд проходить тихо, без видимого каналу розряду. Він характеризується слабким світінням фіолетового кольору навколо електроду. Оскільки каналу розряду як такого у коронного розряду немає, переніс зразку в область розряду теж стає неможливим. Тож коронний розряд не можна використати для атомно-емісійного аналізу рідин.

Іскровий розряд теоретично придатний для здійснення атомно-емісійного аналізу [8]. Процеси, що проходять в іскровому розряді, дуже складні [9].

Першою стадією формування іскрового розряду є коронний розряд. Він викликає іонізацію та відповідне світіння повітря на відстані долей міліметра від катоду. Від коронного заряду відокремлюється стрімер розряду, що являє собою тонкий відросток коронного розряду. Стрімер викликає іонізацію наступних порцій повітря поблизу себе. Слід зазначити, що цей процес може підтримувати сам себе. Напруженість електричного поля значно вища поблизу сильно викривлених фрагментів поверхні коронного розряду чи стрімеру. Це викликає подальшу сильну іонізацію, і так далі. Стрімер таким чином росте у напрямку аноду. Рух стрімеру не є прямолінійним, характерна викривлена форма блискавки обумовлена саме траєкторією стрімеру. Коли стрімер долетить до аноду, за ним залишиться шлейф іонізованого газу, тобто плазми. Через цей шлейф тече основний струм розряду. Можна сказати, що розряд переходить в стадію короткочасної електричної дуги. Коли напруга на джерелі падає нижче критичної, плазма в каналі рекомбінує та розряд гасне. Якщо ввести в плазмовий канал досліджуваний зразок, він також перейде в стан плазми або атомарно-пару та почне випромінювати характерний спектр.

Розробка джерела атомізації проби

Оскільки для отримання іскрового розряду потрібна велика напруга, було обрано найпростішу в

реалізації та побудові топологію відповідного джерела. Це зворотньоходовий перетворювач, який більш коротко називається флайбек-генератор [10]. Він базується на періодичному процесі накопичення енергії струму в магнітній енергії сердечнику котушки з подальшим розривом контуру струму та виділенням накопиченої енергії у вигляді імпульсу високої напруги у другому контурі котушки. Перетворювач називається зворотньоходовим через розділення у часі процесів накопичення та вивільнення енергії. Аналогічні за принципом роботи джерела високої напруги використовуються у системах запалювання автомобільних двигунів та рядковій розгортці телевізорів та моніторів з електронно-променевою трубкою.

Базою для побудови пристрою було обрано котушку запалення 27.3705 для автомобілів ВАЗ. У табл. 1 наведено критичні на етапі розробки пристрою параметри котушки:

Таблиця 1
Параметри котушки запалення 27.3705

Напруга живлення	12 В
Граничний струм первинної обмотки	7.5 А
Час наростання струму первинної обмотки до граничного, не більше	20 мс
Напруга вторинної обмотки	22 кВ

Виходячи з цього, необхідно розробити та виготовити такі компоненти генератору:

- Генератор тактових імпульсів.
- Ключ для пропускання струму через котушку.
- Джерело живлення.

Генератор тактових імпульсів генерує малопотужні прямокутні імпульси напруги довжиною не більше граничного часу наростання струму первинної обмотки. Кожен цикл роботи генерації складається з часу накопичення струму та часу передачі енергії у вторинний контур. Їх можна вважати приблизно рівними за довжиною. Тобто кожен цикл має бути не довшим за 40 мс, тому частота генератору тактових імпульсів не має бути меншою за 25 Гц. При зростанні частоти буде зменшуватися накопичення енергії в котушці та відповідно буде падати енергія іскри. Попередні дослідження показали, що при зміні частоти в межах 100 – 500 Гц спектральні параметри плазми не змінюються, то ж з міркувань безпеки було обрано частоту 500 Гц. При цьому період накопичення продовжується 1.2 мс, а період релаксації 0.8 мс. При роботі генератору котушка та розряд за його наявності голосно звучать на резонансній частоті близько 1500 Гц.

Генератор реалізовано за типовою схемою на базі інтегрального таймеру NE555 виробництва ST Microelectronics [11]. Ця мікросхема протягом майже 40 років використовується для побудови різноманітних генераторів імпульсів. Важливими характеристиками є сумісність її з напругою живлення до 20 В та відносно великий струм двохтактного виходу з напру-

гою, незначно меншою за напругу живлення. Ці фактори дозволяють керувати ключем без допомоги додаткового драйверу та спрощують схему приладу.

У якості ключу використано високовольтний польовий транзистор з N-каналом 2SK2651 виробництва Fuji Electric [12]. Характеристики, що дозволяють його використання в даній схемі, наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Параметри польового транзистору 2SK2651

Максимальна напруга сток-витік	900 В
Максимальний струм	6 А
Максимальна напруга сток-витік	30 В
Опір відчиненого каналу	2.5 Ом
Максимальна розсіювана потужність	50 Вт
Порогова напруга затвору	4.5 В

Обрано високовольтний транзистор через значний викид напруги первинною обмоткою котушки через самоіндукцію у фазі переривання струму. Цей викид потенційно може зруйнувати ключ та викликати коротке замикання джерела живлення. Тому ключ додатково захищено супресором на 440 В. Вихід мікросхеми таймеру потерпає через незначний негативний імпульс при перезарядці ємності затвор-витік. Він гаситься на негативну шину живлення через швидкодіючий діод. Для нормалізації

температурного режиму ключу на нього встановлено невеликий радіатор. У режимі короткочасної роботи схеми нагріву жодного елементу схеми вище 45 °С не спостерігається.

При формулюванні мети роботи було зазначено компактність та безпеку приладу, то ж одразу виключено з розгляду мережу 220 В як джерело живлення. Для ефективної роботи таймеру, котушки та ключа потрібна напруга не менш 12 В, а більш оптимально у межах 14 – 20 В. Джерело має видавати струм не менше 4 А, оскільки при меншому струмі значно зменшується енергія та порушується утворення плазми. Цим вимогам відповідає збірка з 4 послідовно з'єднаних літій-іонних акумуляторів формату 18650. Вони мають типову ємність 2 – 2.5 ампер-години, можуть короткочасно видавати струм до 6 А та мають майже лінійний характер кривої розряду. Така збірка при повному заряді має напругу 17 В, яка по мірі розряду дуже швидко падає до 16 В та потім поступово падає до 12 В. При падінні напруги хоча б на одному елементі до 2.75 В струм, що видає джерело, падає майже до нульового. Це вимагає зупинити дослідження та зарядити акумулятори.

Принципова схема приладу наведена на рис. 2. Елементи C2, R3 та R4 задають частоту та заповнення сигналу тактового генератору.

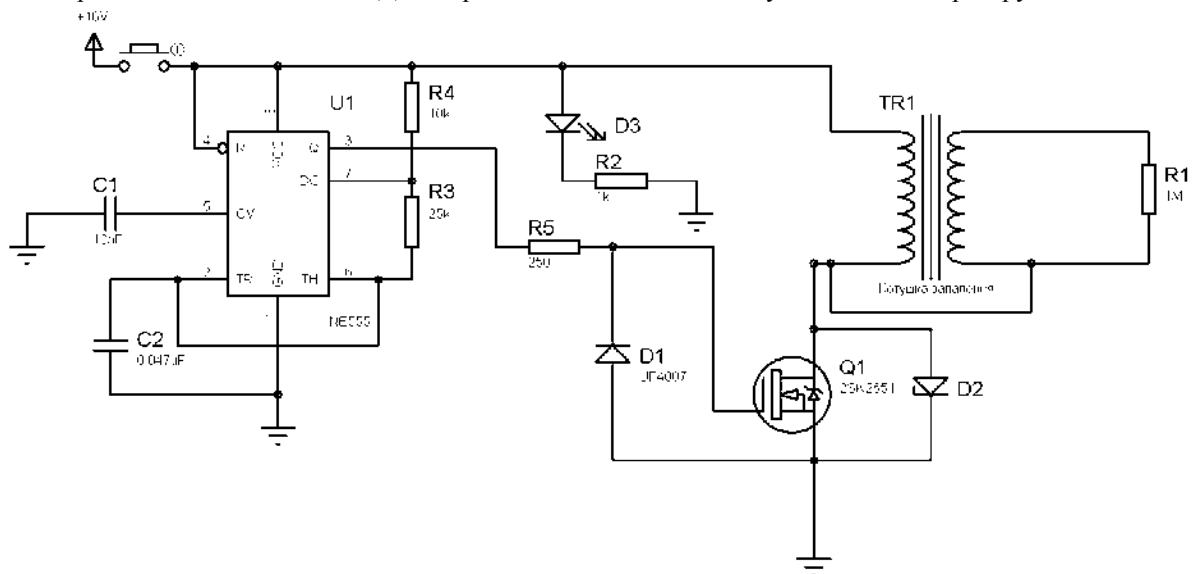


Рис. 2. Принципова схема флайбек-генератору

Резистор R5 обмежує вихідний струм тактового генератору на рівні не вище 200 мА. Швидкодіючий діод D1 гасить імпульс на виході генератору, а супресор D2 захищає ключ. R1 імітує комірку зі зразком. Була проведена симуляція роботи схеми в програмі ISIS Proteus, яка показала відповідність роботи схеми завданню. Генератор запускається відразу при натисканні кнопки запуску. Світлодіод D3 сигналізує подачу живлення на генератор. На рис. 3 наведено фотографію генератору в зборі з електродами та коміркою.

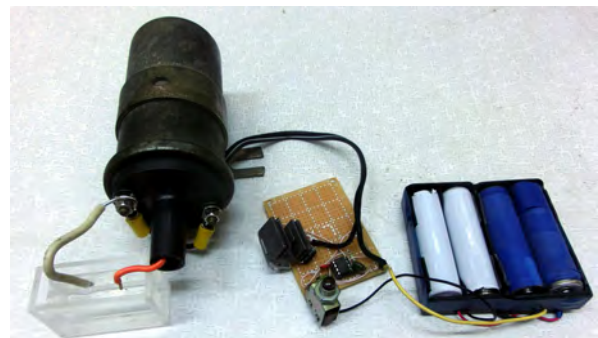


Рис. 3. Загальний вигляд флайбек-генератору

Отримання та обчислення спектру плазми

Існують два основних способи розкладення світла від деякого джерела в спектр – розкладання за допомогою призми або дифракційної ґратки. Призма потребує точного відносного розташування джерела випромінювання, призми та об'єктива фотоапарату. Це значно ускладнює експериментальну установку. Тому було обрано дифракційну ґратку. Зазвичай у якості ґратки використовують шматочок DVD-диску з видаленою фольгою. Крок доріжок у нього становить 0.72 мкм, що цілком достатньо для отримання спектрів. Але доріжки диску криволінійні, що ускладнює обчислення за таким спектром. Тому для подальшого дослідження було обрано промислово вироблену пластикову ґратку розміром 36×24 мм з кроком 1 мкм.

Попередньо було зроблено огляд програмного забезпечення для отримання спектрів з фотографій. Найбільш оптимальним є онлайн-сервіс Spectral Workbench. Він дозволяє працювати з камерою мобільного телефону, що значно полегшує задачу визначення параметрів води у польових умовах. Цей сервіс є безкоштовним та має досить велику спільноту користувачів.

Spectral Workbench пропонує свій варіант компактного пристрою для реєстрації спектру за допомогою компактною фотокамери або камери мобільного телефону. Загальний вигляд наведено на рис. 4. Він виготовляється з чорного картону, очищеного від фольги компакт-диску у якості дифракційної ґратки та клейкої стрічки для фіксації всього пристрою до мобільного телефону. Цей пристрій було виготовлено, але результати були незадовільні. Світло поступає в пристрій через колімаційну щілину. Це дозволяє отримувати спектри джерел світла з великими кутами розмірами, але значно зменшує кількість світла, що попадає на матрицю фотоапарату. Цю проблему можна подолати заміною камери на більш чутливу або збільшенням часу експозиції. Обидва шляхи не є перспективними. Заміна камери на більш чутливу значно збільшує габарити пристрою. Збільшення часу експозиції приводить до розмитих спектрів, оскільки плазма не є абсолютно нерухомою.



Рис. 4. Компактний спектроскоп Spectral Workbench

Слід зазначити, що плазму, отриману в ході цього дослідження, можна вважати точковим джерелом світла. Якщо забезпечити відсутність стороннього світла, то можна просто зафіксувати дифракційну

ґратку на об'єктиві фотоапарату. Така оптична схема дозволяє проводити фіксацію спектру при помірній експозиції порядку 1/40 секунди. Сервіс дозволяє експорт спектрів у вигляді файлу таблиці. Приклад отриманого спектру наведено на рис. 5. Проводився аналіз розчину хлориду натрію з концентрацією 0.1 моль/л. Інтенсивність наведена в умовних одиницях. Характерна жовта лінія випромінювання Натрію з довжиною хвилі 589.6 нм за результатами обчислення відповідає довжині хвилі 590.6 нм. Це чудовий результат для настільки примітивної експериментальної установки. Інтенсивність випромінювання жовтої лінії Натрію становить 66 умовних одиниць.

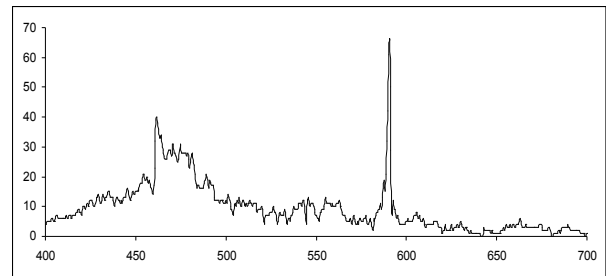


Рис. 5. Спектр випромінювання плазми

Для подальшого визначення оптимальних умов проведення експерименту потрібно оптимізувати параметри комірки. Комірка являє собою кварцеву кювету з товщиною оптичного шару 5 см для фотоколориметра КФК-3. Кювета являє собою прямокутний паралелепіпед з внутрішнім розміром 50×17×40 мм. Через капілярні явища та формування меніску при роботі рівень рідин не перевищував 35 мм. Висота меніску біля бокової стінки для водних розчинів становить 2.5 мм.

Оскільки отримати електричний розряд в рідині за допомогою нашого пристрою неможливо, потрібно провести його між електродом та поверхнею рідини. Один з електродів має бути занурений до розчину, а інший бути зафіксованим на певній висоті над поверхнею. Попередні дослідження показали, що занурення катоду не призводить до отримання спектрів, відповідних складу розчину. Це може бути пов'язано з відштовхуванням позитивно заряджених іонів Натрію від також позитивно зарядженого аноду, що знаходиться над поверхнею. Це унеможливає їх попадання до каналу плазми. Тому в усіх подальших експериментах до рідини занурено анод, а катод знаходиться над поверхнею.

Не було знайдено значних розбіжностей результатів при заміні матеріалів електродів з міді на алюміній. Слід зазначити, що потрапляння ізоляції катоду до зони розряду значно змінює результат вимірювання та призводить до неприпустимо великих похибок. Тому ізоляцію з катоду видалено на довжину не менше 5 мм. Форма електродів впливає на результат лише за умови пласкої або неправильної форми катоду. Це призводить до формування декількох плазмових каналів, що хаотично зміню-

ють своє положення. Оптимальне визначення досягається за конічної або напівкруглої форми катоду. Це стабілізує форму каналу плазми. Слід зазначити, що при проведенні дослідження протягом тривалого сумарного часу роботи пристрою без зміни досліджуваного розчину призводить до окиснення аноду з утворенням видимих твердих часточок оксидів. Це може стати перешкодою при удосконаленні даного методу для аналізу на вміст інших металів, але на визначення Натрію це явище не впливає.

Оптимальна відстань від аноду до поверхні обмежена з двох боків. Якщо занадто наблизити анод до поверхні на відстань порядку 1 мм, то одразу після перших імпульсів струму розчин утворить меніск та анод таким чином зануриться в рідину. Це призводить до припинення розрядів. Якщо електрод занадто віддалити від поверхні, на відстань більше 3 мм, розряд стане нестабільним, змінить звук на більш сухий тріск та змінить шнурову форму на конус окремих іскор. Випромінення Натрію в таких умовах різко згасає. При подальшому віддаленні електроду розряд переходить в коронний з різкою зміною звуку та згасанням. Коронний розряд в цих умовах дуже тьмянний. Його видно лише в абсолютній темряві як слабке фіолетове сяйво, що вкриває електрод.

Оптимальною відстанню електроду від поверхні є 1.5 – 2.5 мм. При виставленні електроду дуже зручно орієнтуватися на висоту меніску. Електрод має знаходитись трохи нижче верхнього краю меніску. При розташуванні електроду у цих межах інтенсивність випромінювання змінюється дуже мало.

Аналіз зразків мінеральної води за допомогою побудованого приладу

Для апробації розробленого приладу було проаналізовано три зразки мінеральної води: «Миргородська», «Поляна Квасова» та «Бонаква». Для порівняння використовували бідистильовану воду та стандартні розчини хлориду натрію. Слід зазначити, що на меті стоїть лише демонстрація можливості застосування приладу для аналізу зразків. Отримання точних результатів не вимагається, оскільки це лише діючий макет. Тому не було проведено паралельне визначення іншим методом, а лише порівняно результат з літературними даними.

Аналіз проводився за такою схемою. Пляшку води відчиняли та залишали з трохи відчиненим корком на дві години. Це давало вихід двоокису вуглецю, але запобігало забрудненню води сторонніми домішками. У цей час готували стандартний 0.2 М розчин хімічно чистого хлориду натрію в бідистильованій воді. Наважку солі брали на аналітичних терезах та переносили в повірену мірну колбу ємністю 100 мл і доводили до риски. Потім відбирали 50 мл цього розчину та переносили в повірену мірну колбу на 100 мл та також доводили до риски. Таким чином, отримували розчин хлориду натрію з концентрацією 0.1 М. У свою чергу, 20 мл

цього розчину переносили у колбу на 100 мл та отримали розчин з концентрацією 0.02 М.

В чисту суху кювету піпеткою вносили 20 мл проби та занурювали чистий та сухий анод. Катод теж був чистим та сухим на момент збирання установки. Катод підводився до поверхні води як було зазначено вище. Проводився розряд, спектр фіксувався фотоапаратом через дифракційну ґратку. Фотоапарат був у ручному режимі, експозиція становила 1/20 секунди, діафрагма максимально відчинена до значення F3.0, чутливість матриці максимальна та становить 3200 одиниць ISO. Такі параметри призводять до досить шумного зображення, але принципово на результат не впливають. Експеримент повторювався п'ять разів без заміни зразка у комірці. Кожне вимірювання проводилося протягом включення генератора на час порядку однієї секунди. Отримані кадри завантажувались на сервер Spectral Workbench та обчислювались. Отримана довжина хвилі лінії Натрію коливалася у межах ± 2 нм. Оскільки лінія Натрію досить інтенсивна та відрізняється від фону, це не становить проблеми. В табл. 3 наведено результати обчислень та усереднення між експериментами.

Таблиця 3

Результати вимірювання інтенсивності випромінювання Натрію в зразках

Назва зразка	Інтенсивність лінії Натрію	Стандартне відхилення
Миргородська	21	4
Поляна Квасова	75	5
Бонаква	9	5
Бідистильована вода	7	6
Стандартний розчин 0.02 М	18	5
Стандартний розчин 0.1 М	66	6
Стандартний розчин 0.5 М	137	9

Результат для Бонакви майже не відрізняється від рівню фону та має неприйнятно велике стандартне відхилення. Можна лише з упевненістю вважати, що цей зразок вміщує Натрію не більше, ніж 0.02 М. Тому подальше уточнення методом градуувального графіку буде проведено лише для перших двох зразків. Сам градуувальний графік наведено на рис. 6.

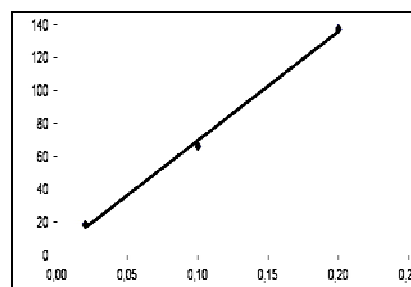


Рис. 6. Градуувальний графік інтенсивності випромінювання Натрію

Інтенсивність випромінювання стандартного розчину з концентрацією Натрію 0.02 М відрізняється від значення фону майже трохи більше за величину стандартного відхилення, тобто можна вважати це межею визначення для даного методу. Вимірювання таких концентрацій буде проходити з великою помилкою. Було побудовано градувальний графік та за ним визначено концентрацію Натрію в зразках мінеральної води. Результати визначення наведені в табл. 4. Слід зазначити, що виробник надає дані лише для сумарного вмісту Натрію та Калію. Виходячи з загальних відомостей про співвідношення вмісту Калію та Натрію в природних водах, можна вважати отримані дані відповідними реальності. Отже, розроблений пристрій дозволяє оперативно проводити аналіз вмісту Натрію в воді.

Таблиця 4
Результати вимірювання вмісту Натрію в мінеральних водах

Назва зразка	Вміст Натрію, М	Вміст Натрію, мг/л	Заявлений виробником сумарний вміст Натрію та Калію, мг/л
Миргородська	0,027	615	800-1200
Поляна Квасова	0,11	2490	1500-300

Висновки

У ході роботи був проведений літературний пошук у літературі з хімії, фізики та електроніки за проблематикою побудови пристрою для атомно-емісійного визначення Натрію в воді. За його результатами було розроблено схему приладу, він був виготовлений та продемонстрована можливість його застосування для аналізу реальних об'єктів. Результат аналізу можна вважати відповідним дійсності. Фізичний принцип, на якому базується дослідження, досить рідко використовується для вирішення задач такого роду. В цьому полягає новизна роботи.

Також дуже важливою можливістю застосування результатів роботи є придатність розробленого пристрою для наочного викладання принципів спектрального аналізу на шкільних уроках хімії.

Безперечно, тематика цієї роботи дуже широка та вона може бути продовжена у наступних роботах. Можна значно вдосконалити обладнання, підвищити його чутливість та точність. Це має зробити можливим визначення інших металів, додатково до Натрію. Багато аспектів потребують більш поглибленого теоретичного вивчення. Тому неідеальні з точки зору точності результати вимірювань слід вважати прийнятними, тому що робота є пошуковою та претендує на відкриття нового напрямку досліджень.

Список літератури

1. Фелленберг Г. Загрязнение природной среды / Г. Фелленберг. – М.: Мир, 1997. – 232 с.
2. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. Кн. 2: Методы химического анализа / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В. И. Фадеева. – М.: Высшая школа, 2002. – 494 с.
3. Spectral Workbench – [Електронний ресурс]. – Режим доступу до ресурсу: <http://spectralworkbench.org/>.
4. Сивухин Д.В. Общій курс фізики. – Т. IV. Оптика / Д.В. Сивухин. – М.: Физматлит, МФТИ, 2002. – 792 с.
5. Данцер К. Аналітика / К. Данцер, Э. Тан, Д. Мольх. – М.: Химия, 1981. – 280 с.
6. Мазо Г.Н. Методы атомного спектрального анализа / Г.Н. Мазо // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – № 7. – С. 31-34.
7. Райзер Ю.П. Физика газового разряда / Ю.П. Райзер. – М.: Наука, 1992. – 534 с.
8. Walters J.P. Historical advances in spark emission spectroscopy / J.P. Walters // Applied spectroscopy. – 1969. – Vol. 24, № 4. – P. 317-331.
9. Базелян Э.М. Искровой разряд / Э.М. Базелян, Ю.П. Райзер. – М.: МФТИ, 1997. – 320 с.
10. Семенов Б.Ю. Силовая электроника: от простого к сложному / Б.Ю. Семенов. – М.: СОЛОН-Пресс, 2005. – 416 с.
11. NE555 General purpose single bipolar timer – [Електронний ресурс]. – Режим доступу до ресурсу: http://www.st.com/web/catalog/sense_power/FM151/SC252/PF64090.
12. 2SK2651 – [Електронний ресурс]. – Режим доступу до ресурсу: <http://www.chipdip.ru/product/2sk2651/>.

Надійшла до редколегії 3.09.2013

Рецензент: д-р хім. наук, проф. О.І. Юрченко, Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, Харків.

АТОМНО-ЭМИССИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАТРИЯ В МИНЕРАЛЬНОЙ ВОДЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФЛАЙБЭК-ГЕНЕРАТОРА ДЛЯ ИСКРОВОЙ АТОМИЗАЦИИ ПРОБЫ

Д.С. Ольховиков, В.В. Марков, О.А. Пипа

Разработан простой атомно-эмиссионный спектрометр, позволяющий оперативно проводить определения содержания натрия в воде. Новым является применение искровой атомизации пробы, что позволяет сделать прибор очень компактным по сравнению с промышленными образцами. Выбранная схема получения и расчета спектра показала свою чрезвычайную простоту и универсальность. Прибор был изготовлен и проведено исследование состава минеральных вод. Полученные результаты соответствуют действительности. Показана возможность его применения для решения такой категории задач.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный анализ, спектроскоп, искровая атомизация.

ATOMIC-EMISSION SODIUM DETERMINATION IN MINERAL WATER SAMPLES USING FLYBACK GENERATOR FOR SPARK ATOMIZATION

D.S. Olkhovikov, V.V. Markov, O.A. Pipa

A simple atomic emission spectrometer, which allows to perform express determination of sodium in the water. Uof spark atomization is novelty, allowing us to make the unit very compact compared to industrial designs. The selected scheme for calculating the spectrum showed its extreme simplicity and universality. The device was fabricated and investigated the composition of mineral waters. The results obtained correspond to reality. The possibility of its use for such a task category was shown.

Keywords: atomic emission, spectroscopy, spark atomization.