

С. Л. МАНДЕЛЬШТАМ

**К ВОПРОСУ О ПРИМЕНЕНИИ ПЛАМЕНИ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ
СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА**

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 11 I 1939)

1. При применении пламени в качестве источника возбуждения спектра для спектрально-аналитических работ исследуемое вещество вводится в пламя обычно в виде солей исследуемого металла — хлористых, сульфидных и т. д. Представляет интерес вопрос, как протекает диссоциация этих солей в пламени, и зависит ли интенсивность линий анализируемого элемента от вида соединений, в котором оно введено в пламя. В тесной связи с этим стоит и вопрос о влиянии на интенсивность линий анализируемого элемента присутствия в растворе солей какого-либо другого элемента.

Экспериментальный материал, имеющийся в литературе, как спектрально-аналитический, так и посвященный вопросам электрической проводимости пламени, имеет весьма противоречивый характер.

Часть исследователей не наблюдала подобных влияний, в части же работ указывается, что такого рода влияния имеют место (1, 2).

К числу последних относится работа, выполненная недавно Т. Ф. Боровик-Романовой (3). В этой работе исследовалось влияние на интенсивность линий рубидия, введенного в раствор в виде RbCl (0.001 вес. %), больших количеств (0.1—4 вес. %) NaCl, KCl, NaBr, NaF, Na₂SO₄ и других соединений. Было обнаружено, что наличие в растворе NaCl, NaBr, NaJ очень сильно ослабляет интенсивность линий Rb; KCl также оказывает ослабляющее действие, однако меньшее, чем NaCl; присутствие NaF и Na₂SO₄ влияния на интенсивность линий Rb не оказывает; таким образом было установлено существование некоторой связи между прочностью молекул и величиной влияния.

2. В настоящее время можно считать установленным, что возбуждение в пламени носит в основном термический характер. Достаточно вероятно предположение, что диссоциация молекул, введенных в пламя, также является термической.

Исходя из этих соображений, мы в настоящей работе произвели расчеты величины диссоциации для тех соединений и условий работы, в которых производилось исследование Т. Ф. Боровик-Романовой. Мы кладем в основу всех расчетов приближенную формулу для вычисления константы равновесия:

$$\lg K_p = -\frac{W_p}{4.57T} + \sum v \cdot 1.75 \cdot \lg T + \sum C_i. \quad (1)$$

Расчет по более точным формулам представляется нам [нецелесообразным в виду того, что остальные данные не определены с достаточной точностью. Многообразие соединений в пламени, неоднородность температуры пламени, различная скорость диффузии различных компонент и т. д. все равно заставляют ограничиться лишь получением приближенных, скорее качественных результатов.

В формуле (1) K_p означает константу равновесия при постоянном давлении, W_p — теплоту образования молекул, $\sum v$ — изменение числа молей газа при реакции, C_i — условные химические константы, T — абсолютную температуру, принятую нами в дальнейшем равной 2000° . (Работа Боровик-Романовой производилась при помощи горелки, питаемой смесью воздуха и паров ацетона, температура которой повидимому очень близка к 2000° .)

Данные для W_p взяты нами из работы Майера и Гельмгольца (4). Вычисленные по этим данным по формуле (1) значения K_p приведены в табл. 1.

Таблица 1

Соединение (в газообразном состоянии)	Реакция (обе комп. газообразны)	Теплота образования, W_p	Константа равновесия, K_p ($T = 2000^\circ$)
RbCl	Rb + Cl	97 400	$6.3 \cdot 10^{-6}$
RbBr	Rb + Br	90 500	$4 \cdot 10^{-5}$
RbF	Rb + F	130 600	$4 \cdot 10^{-9}$
NaCl	Na + Cl	97 700	$6.3 \cdot 10^{-6}$
NaBr	Na + Br	86 000	$1.1 \cdot 10^{-4}$
NaF	Na + F	130 000	$4 \cdot 10^{-9}$
KCl	K + Cl	101 400	$2.5 \cdot 10^{-6}$

Для равновесного состояния диссоциации RbCl в отсутствие примесей имеют место соотношения

$$\left. \begin{aligned} \frac{P_{\text{Rb}} \cdot P_{\text{Cl}}}{P_{\text{RbCl}}} &= 6.3 \cdot 10^{-6} \\ P_{\text{Rb}} + P_{\text{RbCl}} &= P_{\text{RbCl}} \\ P_{\text{Cl}} + P_{\text{RbCl}} &= P_{\text{RbCl}} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

где P_{RbCl} — парциальное давление RbCl до диссоциации, точно неизвестное. В дальнейшем мы проводим все расчеты для трех значений P_{RbCl} : 10^{-5} , 10^{-6} , 10^{-7} атм. По видимому имевшее место в работе Т. Ф. Боровик-Романовой давление было близко к 10^{-6} . Мы исходим при этом из имеющейся в литературе оценки границы видимости спектра рубидия в пламени, соответствующей концентрации $2 \cdot 10^{13}$ мол/см³ (2) и определенной из учета количества раствора, поступающего в единицу времени в пламя, и скорости продувания газа.

Из соотношений (2) для парциальных давлений атомов Rb и степени диссоциации получаются тогда следующие значения:

Таблица 2

P_{RbCl}	P_{Rb}	Степень диссоциации, %
10^{-5}	$0.55 \cdot 10^{-5}$	55
10^{-6}	$0.85 \cdot 10^{-6}$	85
10^{-7}	$0.98 \cdot 10^{-7}$	98

При наличии в растворе больших количеств NaCl освобождающийся в результате диссоциации Cl смещает степень диссоциации RbCl, умень-

шая парциальное давление, а следовательно и интенсивность спектральных линий рубидия. В этом случае требуется совместное решение следующих соотношений*:

$$\left. \begin{aligned} \frac{P_{\text{Rb}} \cdot P_{\text{Cl}}}{P_{\text{RbCl}}} &= 6.3 \cdot 10^{-6} & p_{\text{Rb}} + p_{\text{RbCl}} &= P_{\text{RbCl}} \\ \frac{P_{\text{Na}} \cdot P_{\text{Cl}}}{P_{\text{NaCl}}} &= 6.3 \cdot 10^{-6} & p_{\text{Na}} + p_{\text{NaCl}} &= P_{\text{NaCl}} \\ & & p_{\text{Cl}} + p_{\text{RbCl}} + p_{\text{NaCl}} &= P_{\text{RbCl}} + P_{\text{NaCl}} \end{aligned} \right\} (3)$$

Производя все вычисления для концентрации натрия в растворе — 1%, т. е. полагая, что $P_{\text{NaCl}} = P_{\text{RbCl}} \cdot 2 \cdot 10^3$ (учтено различие в молекулярных весах NaCl и RbCl), мы получаем следующую величину для парциального давления атомов Rb (за 100 принято это давление в случае отсутствия NaCl) для трех давлений P_{RbCl} (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

P_{RbCl}	0.001% RbCl	0.001% RbCl + 1% NaCl	0.001% RbCl + 1% KCl	0.001% RbCl + 1% NaBr	0.001% RbCl + 1% NaF
10^{-5}	100	3.5	6.5	6.5	~ 100
10^{-6}	100	7.5	13	13	~ 100
10^{-7}	100	18	25	33	~ 100

т. е. для $P_{\text{RbCl}} = 10^{-6}$ введение NaCl уменьшает среднюю концентрацию атомов Rb, а следовательно и интенсивность линий Rb примерно в 13 раз.

Совершенно аналогичным образом проводятся вычисления для случая присутствия KCl. Результаты их приведены в табл. 3. Повидимому однако получающееся согласно этим расчетам ослабление более значительно, чем это наблюдалось в опытах Боровик-Романовой. Возможно, что здесь имеет место некоторая компенсация ослабления интенсивности линии Rb, вызываемого смещением степени диссоциации, за счет стимулирования излучения, благодаря соударениям второго рода с возбужденными атомами К. Резонансные уровни обоих элементов по энергиям очень близки между собой (0.01 V), и таким образом эффект для этих уровней может быть велик, как это неоднократно наблюдалось для аналогичных случаев⁽⁵⁾.

При учете влияния NaBr должна быть совместно решена следующая система соотношений:

$$\begin{aligned} \frac{P_{\text{Rb}} \cdot P_{\text{Cl}}}{P_{\text{RbCl}}} &= 6.3 \cdot 10^{-6} & p_{\text{Rb}} + p_{\text{RbCl}} + p_{\text{RbBr}} &= P_{\text{RbCl}} \\ \frac{P_{\text{Rb}} \cdot P_{\text{Br}}}{P_{\text{RbBr}}} &= 4 \cdot 10^{-5} & p_{\text{Cl}} + p_{\text{RbCl}} + p_{\text{NaCl}} &= P_{\text{RbCl}} \\ \frac{P_{\text{Na}} \cdot P_{\text{Br}}}{P_{\text{NaBr}}} &= 1.1 \cdot 10^{-4} & p_{\text{Na}} + p_{\text{NaBr}} + p_{\text{NaCl}} &= P_{\text{NaBr}} \\ \frac{P_{\text{Na}} \cdot P_{\text{Cl}}}{P_{\text{NaCl}}} &= 6.3 \cdot 10^{-6} & p_{\text{Br}} + p_{\text{NaBr}} + p_{\text{RbBr}} &= P_{\text{NaBr}} \end{aligned}$$

Полученные результаты приведены в табл. 3.

Аналогичная система должна быть решена при рассмотрении влияния NaF. При этом однако должны быть также учтены очень прочные соединения фтора с углеродом и его окислами и водородом, кото-

* Здесь и в дальнейшем наличие соединений Cl_2 , Br_2 , F_2 не учитывается, так как они вследствие малой прочности молекул полностью диссоциированы.

рые практически полностью связывают фтор, освобождающийся от диссоциации NaF. Так, если учесть реакцию $\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}} + 2\text{F} = 2\text{HF} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 134.4$ и для парциального давления водяного пара, получающегося при сгорании ацетона, принять значение $10^{-2} - 10^{-1}$ атм, то практически влияния NaF на интенсивность линий Rb нет (табл. 3).

3. Мы ограничиваемся здесь приведенными примерами. Как нам кажется, несмотря на полуколичественный характер расчетов наблюдавшаяся экспериментальная картина получает вполне убедительное объяснение.

По нашему мнению, приведенные расчеты позволяют также объяснить разноречивые наблюдения различных авторов. Обычно применяемые соли находятся на границе полной диссоциации, и таким образом небольшие изменения условий работы, например использование в некоторых работах более горячего пламени (ацетиленово-воздушное пламя — $T = 2500^\circ$), могут привести к настолько полной диссоциации, что влияние состава соединений и примесей практически не будет заметно.

4. Повидимому приведенные рассуждения можно распространить также на дугу и искру. Как правило здесь благодаря значительно более высокой температуре следует ожидать отсутствия влияний, описанных выше. Однако в некоторых специальных случаях эти влияния наблюдались. Так например, В. В. Нейдлер⁽⁶⁾ наблюдал в медной дуге различие интенсивностей линий W, Zr и других элементов в зависимости от вида соединений, причем именно в том направлении, как это следует ожидать, учитывая данные о прочности соединений. В угольной дуге, т. е. при более высокой температуре, как и следует ожидать, влияние вида соединения уменьшалось. Возможно, что здесь играет роль специфический прием введения вещества в дугу (просыпка). Аналогичным образом Герлах и Рутхардт⁽⁷⁾ наблюдали в искре зависимость интенсивности линии некоторых металлов от вида соединений. Наблюдалось уменьшение интенсивности в следующем направлении:



Как раз в этом направлении идет возрастание прочности молекул.

Я приношу свою благодарность проф. Г. С. Ландсбергу за его ценные советы.

Физический институт им. П. Н. Лебедева.
Академия Наук СССР.

Поступило
19 I 1939.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Lundegårdh, Lantbrukshögskolans Annaler, **3**, 49 (1936); H. Lundegårdh, Die Quantitative Spektralanalyse der Elemente, Jena (1929). ² H. Becker, Handbuch der experimental Physik, XIII/1, S. 109. ³ Т. Ф. Боровик-Романова, ДАН, XXI, № 7 (1938). ⁴ J. E. Mayer u. L. Helmholtz, ZS. f. Physik, **75**, 19 (1932). ⁵ С. Э. Фриш, Известия АН СССР, сер. физ., № 3 (1936). ⁶ В. В. Нейдлер, Заводская лаборатория, № 7 (1938). ⁷ Walter Gerlach u. Werner Gerlach, Die chemische Emissionsspektralanalyse, Bd. II.