

## Расширение рабочего диапазона определения щелочных металлов и кальция методом пламенной фотометрии со спектрометром «Павлин»

**\*И.А. Зарубин<sup>1, 2, 3</sup>, А.Н. Путьмаков<sup>1, 3</sup>, Е.А. Лукина<sup>4</sup>, Д. О. Селюнин<sup>1, 3</sup>,  
И.Д. Бурумов<sup>1, 3</sup>**

<sup>1</sup>Институт автоматики и электрометрии СО РАН,  
Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Коптюга, д. 1

<sup>2</sup>Новосибирский государственный технический университет,  
Российская Федерация, 630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, д. 20

<sup>3</sup>ООО «ВМК-Оптоэлектроника»,  
Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Коптюга, д. 1

<sup>4</sup>ПАО «Новосибирский завод химконцентратов»,  
Российская Федерация, 630110, г. Новосибирск, ул. Б. Хмельницкого, 94

Адрес для переписки: Зарубин Игорь Александрович, E-mail: zarubin@vmk.ru

Поступила в редакцию 14 сентября 2021 г., после доработки – 24 сентября 2021 г

По атомно-эмиссионным спектрам, возбуждаемым в воздушно-ацетиленовом пламени и регистрируемым в диапазоне 390-860 нм, на Новосибирском заводе химконцентратов проводят определение 0.1-100 мг/л щелочных металлов и кальция. При их одновременном измерении в широком интервале концентраций время накопления аналитического сигнала определяется минимальной концентрацией кальция в пробе. Однако, при увеличении длительности регистрации сигнала, интенсивность высокочувствительных линий натрия и калия уходит в насыщение, что не позволяет обеспечить возможность их определения во всем необходимом диапазоне концентраций. Другие аналитические линии калия и натрия в указанной выше рабочей спектральной области обладают на 3-4 порядка меньшей чувствительностью. В результате этого возникает разрыв в диапазоне определяемых концентраций. В работе приводится способ устранения данного разрыва. Для оценки необходимой степени коррекции регистрируемого сигнала проведен расчет относительных интенсивностей спектральных линий калия и натрия, возбуждаемых в воздушно-ацетиленовом пламени. Далее, с учетом результатов расчета, была выбрана оптимальная дифракционная решетка-эшелетт, имеющая угол блеска для 300 нм, а также подобрана комбинация светофильтров для сближения интенсивностей регистрируемого излучения спектральных линий с резко различной чувствительностью. В результате для натрия и калия, у которых определение проводится по двум аналитическим линиям различной чувствительности, градуировочные зависимости имеют область перекрытия, включающую не менее двух значений концентрации.

**Ключевые слова.** Щелочные металлы, кальций, пламенная фотометрия, дифракционная решетка, светофильтры, динамический диапазон градуировочных графиков.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2021, vol. 25, no. 4, pp. 326-330

DOI: 10.15826/analitika.2021.25.4.003

## Extending the working range for the flame photometric determination of alkali metals and calcium using the PAVLIN spectrometer

**\*I.A. Zarubin<sup>1, 2, 3</sup>, A.N. Putmakov<sup>1, 3</sup>, E.A. Lukina<sup>4</sup>, D.O. Selunin<sup>1, 3</sup>,  
and I.D. Burumov<sup>1, 3</sup>**

<sup>1</sup>Institute of Automation and Electrometry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,  
pr. Akademika Koptuyuga 1, Novosibirsk, 630090, Russian Federation

<sup>2</sup>Novosibirsk State Technical University,  
pr. K. Marksa 20, Novosibirsk, 630073, Russian Federation

<sup>3</sup>VMK-Optoelektronika,  
pr. Koptuyuga, 1, Novosibirsk, 630090, Russian Federation

<sup>4</sup>Novosibirsk Chemical Concentrates Plant, ul. B. Khmel'nitskogo, 94, Novosibirsk, 630110, Russian Federation

\*Corresponding author: Igor A. Zarubin, E-mail: zarubin@vmk.ru

Submitted 14 September 2021, received in revised form 24 September 2021

At the Novosibirsk Chemical Concentrates Plant, the determination of alkali metals and calcium in the range of 0.1–100 mg/l is carried out using atomic emission spectra excited in an air-acetylene flame and recorded in the range of 390–860 nm. When these elements are analyzed simultaneously in a wide range of concentrations, the accumulation time of the analytical signal (exposure) is determined by the minimum concentration of calcium. However, at this exposure, the highly sensitive lines of sodium and potassium do not provide the analysis in the entire concentration range, since at large values, the analytical signal goes into saturation. Other analytical lines of potassium and sodium in the above-mentioned operating spectral range have three to four orders of magnitude lower sensitivity. As a result, there may be a gap in the range of detectable concentrations. This paper provides a way to eliminate this gap. To evaluate the degree of correction of the recorded signal, the relative intensities of the spectral lines of potassium and sodium excited in an air-acetylene flame are calculated. Then, based on the calculation results, an optimal echelette diffraction grating with a blaze angle of 300 nm is selected, and a combination of filters is installed to equalize the recorded radiation. As a result, for sodium and potassium, for which the determination is carried out along two analytical lines, the calibration dependences have an overlap that includes at least two concentration values.

**Keywords:** Alkali metals, calcium, flame photometry, diffraction grating, light filters. dynamic range of calibration curves.

## ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных направлений деятельности Новосибирского завода химконцентратов (НЗХК) является производство лития и его соединений. Аналитический контроль этого вида выпускаемой продукции включает в себя пламенно-фотометрическое определение лития, калия, натрия и кальция в растворах технологических процессов производства разнообразных литиевых солей, а также измерение содержания лития в сточных водах [1]. При анализе для каждого элемента используют несколько спектральных линий разной чувствительности: натрий – 589.6 и 819.48 нм, калий – 404.41 и 769.9 нм, литий – 610.36, 670.77 и 812.62 нм; определение кальция проводят по одной линии – 422.67 нм. По линиям высокой чувствительности определяют низкие концентрации элементов, по линиям низкой чувствительности – высокие. Однако для калия и натрия, из-за большой разницы в чувствительности используемых линий (3–4 порядка концентраций), возникает разрыв в градуировочных кривых и определяемом диапазоне концентраций. Уменьшение различия в регистрируемой интенсивности линий разной чувствительности может позволить добиться перекрытия областей градуировочных графиков.

Целью данной работы является аппаратурное уменьшение различия в интенсивности регистрируемых спектральных линий разной чувствительности, позволяющее устранить разрыв в диапазоне определяемых концентраций.

На НЗХК проводят определение натрия, кальция и калия в диапазоне 0.25–100 мг/л, лития – 0.1–100 мг/л. Возбуждение и регистрацию спектров выполняют на

пламенном спектрометре «Павлин» [2], включающем трехщелевую горелку ацетилен-воздух, распылительную камеру, пневматический распылитель, систему сбора излучения и спектральный прибор «Колибри-2», регистрирующий одновременно диапазон 390–860 нм с разрешением 0.4 нм. Внешний вид спектрометра показан на рис. 1.

Опыт эксплуатации спектрометра также показал, что сложность при проведении анализа литийсодержащей продукции заключается в том, что с одной стороны, необходимо обеспечить определение низких концентраций кальция и для этого нужно устанавливать большие времена измерения сигнала. А с другой стороны, при одновременном измерении, требуется обеспечить широкий интер-



Рис. 1. Внешний вид спектрометра «Павлин».

Fig.1. Appearance of the Pavlin spectrometer.

**Таблица 1**

Экспериментально измеренные интенсивности спектральных линий при разной концентрации элементов для стандартной комплектации спектрометра «Павлин»

**Table 1**

Experimental intensities of spectral lines at different concentrations of elements for the standard configuration of the «Pavlin» spectrometer

Концентрация, мг/л	Интенсивности спектральных линий, отн. ед.				
	Ca 423 нм	Na 589 нм	Na 819 нм	K 404 нм	K 769 нм
0.25	0.24	80	-	-	43
0.5	0.43	140	-	-	69
1	0.78	-	-	-	121
2	1.4	-	0.22	-	-
5	3.5	-	0.43	-	-
10	6.7	-	0.76	0.18	-
100	44	-	7.3	2	-

**Примечание:** Прочерки (-) – невозможность измерения аналитического сигнала на данной спектральной линии.

вал определяемых концентраций натрия и калия, имеющих высокочувствительные спектральные линии. В последнем случае, при больших содержаниях в пробах данных элементов, интенсивность их спектральных линий уходит в насыщение, что не позволяет реализовать значительный концентрационный диапазон градуировочного графика. Это приводит к необходимости использовать для этих элементов другие спектральные линии, имеющие значительно меньшую чувствительность. В этом случае и появляется отсутствие перекрытия областей градуировки, что можно видеть в табл. 1, где приведены экспериментальные интенсивности спектральных линий при разной концентрации элементов.

### РАСЧЕТ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЛИНИЙ И ОПТИМИЗАЦИЯ РЕГИСТРИРУЕМОГО СИГНАЛА

Чтобы определить теоретическое отношение интенсивностей линий, принадлежащих одному элементу, используем известную формулу [3, 4]:

$$\frac{I_{\lambda_1}}{I_{\lambda_2}} = \frac{A_{\lambda_1} g_m^{\lambda_1} \lambda_2}{A_{\lambda_2} g_m^{\lambda_2} \lambda_1} e^{\frac{E_1 - E_2}{kT}},$$

при этом

$$A g_m = \frac{8\pi^2 e^2}{mc\lambda^2} g_n f.$$

Таким образом,

$$\frac{I_{\lambda_1}}{I_{\lambda_2}} = \frac{f_{\lambda_1} g_n^{\lambda_1}}{f_{\lambda_2} g_n^{\lambda_2}} * \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right)^3 e^{\frac{E_1 - E_2}{kT}}$$

где  $A$  – эйнштейновская вероятность перехода,  $g_m$  – статистический вес возбужденного уровня,  $g_n$  – статистический вес основного уровня,  $E_i$  – энергия возбуждения для  $\lambda_i$ ,  $K = 1.38 \cdot 10^{-23}$  – постоянная Больцмана,  $T = 2500$  К – температура пламени,  $f$  – сила осциллятора при поглощении энергии. Численные значения  $g_n$ ,  $f$  и энергии возбуждения ( $\text{Дж} \cdot 10^{-19}$ ) приведены в табл. 2 по данным [5].

Для регистрации излучения используется спектральный прибор «Колибри-2» с дифракционной решеткой-эшелетт, имеющей максимум в зависимости дифракционной эффективности ( $\text{ДЭ}$ ) от длины волны, положение которого определяется профилем штриха решетки. Для работы в составе

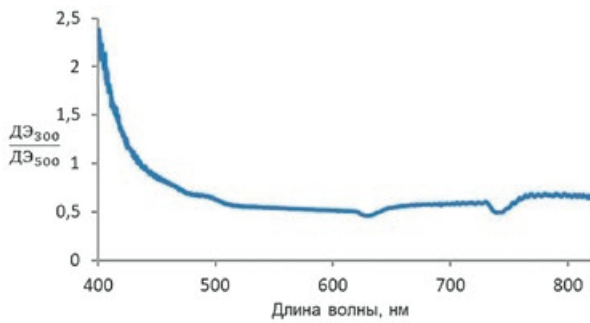
**Таблица 2**

Статистический вес основного уровня  $g_n$ , сила осциллятора  $f$ , энергия возбуждения  $E_i$  ( $\text{Дж} \cdot 10^{-19}$ ) для разных спектральных линий [5]

**Table 2**

Statistical weight of the ground level  $g_n$ , oscillator strength  $f$ , excitation energy  $E_i$  ( $\text{J} \cdot 10^{-19}$ ) for different spectral lines [5]

Физическая величина	Спектральные линии элементов, нм			
	K 404.72	K 769.9	Na 589.59	Na 819.48
$g_n$	2	2	2	6
$f$	0.008	0.29	0.96	0.83
$E_i$	4.95	2.58	3.4	5.83
Теоретическое соотношение интенсивности линий	K 769.9/K 404.72 нм = 5000		Na 589.59/ Na 819.48 нм = 1100	

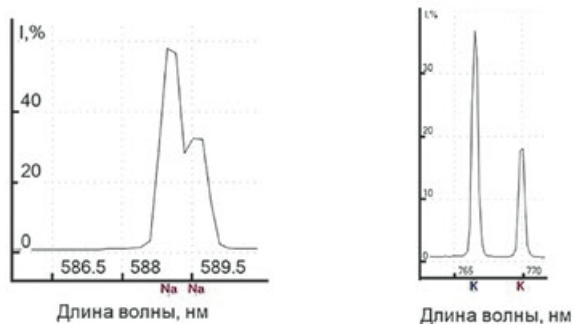


**Рис. 2.** Экспериментальное отношение дифракционной эффективности решетки с углом блеска для 300 нм  $D_{Э300}$  к дифракционной эффективности решетки с углом блеска для 500 нм  $D_{Э500}$ .

**Fig. 2.** Experimental ratio of the diffraction efficiency of the grating with a blaze angle at 300 nm to the diffraction efficiency of the grating with a blaze angle at 500 nm.

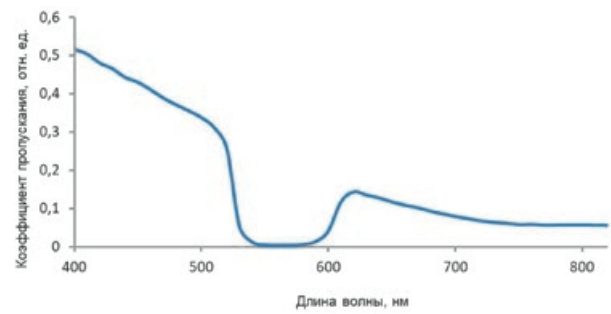
спектрометра «Павлин» в «Колибри-2» возможна установка решеток-эшелетт с углами блеска для 300 или 500 нм [6]. Чтобы определить, какая из решеток оптимальна для решения аналитических задач НЗХК, было экспериментально получено отношение интенсивности зарегистрированного спектра галогенной лампы при использовании дифракционной решетки с углом блеска для 300 нм к тому же спектру, но полученному при использовании решетки с углом блеска для 500 нм (рис. 2). Для нашей цели более подходящей является решетка с углом блеска для 300 нм, её использование позволяет повысить отношение интенсивностей линий калия (404/769 нм) в три раза относительно спектра, зарегистрированного с использованием решетки с углом блеска для 500 нм.

Также для уравнивания интенсивностей регистрируемого излучения необходимо использовать цветные светофильтры, устанавливаемые в держатель перед входным окном «Колибри-2». Для линий натрия и калия была подобрана комбинация светофильтра GCE, производства Omegafilters и светофильтра СЗС17 из набора цветных стекол.



**Рис. 4.** Спектральные линии натрия и калия при их минимально определяемой концентрации, зарегистрированные без использования светофильтров

**Fig. 4.** Spectral lines of sodium, lithium, and potassium at their minimum detectable concentrations



**Рис. 3.** Коэффициенты пропускания комбинации светофильтров GCE и СЗС17, скорректированные на дифракционную эффективность  $D_{Э300}$ , в зависимости от длины волны.

**Fig. 3.** Transmission coefficients of the combination of GCE and СЗС17 filters modulated by the diffraction efficiency versus wavelength.

Их спектры пропускания, скорректированные на ДЭ (спектр пропускания светофильтра умножен на ДЭ дифракционной решетки), приведены на рис. 3.

Так как спектральная чувствительность используемого фотоприемника в рабочем диапазоне длин волн спектрометра слабо зависит от длины волны, то её влиянием на соотношение регистрируемых интенсивностей линий можно пренебречь.

Значения регистрируемых интенсивностей спектральных линий будут сближены, однако, следует заметить, что для линии Na 589 нм сигнал уменьшится на два порядка. Такое снижение допустимо, так без использования светофильтров при содержании этого элемента в пробе с минимальной концентрацией, значение отношения сигнал/шум составляет ~7000. Спектральные линии натрия и калия при их минимальном содержании, без применения светофильтров, приведены на рис. 4.

Таким образом, использование комбинации светофильтров и оптимальной для нашей цели дифракционной решетки позволяет уменьшить соотношение в регистрируемой интенсивности следующим образом: для натрия –  $589.59/819.48 \text{ нм} = 220$ , для калия –  $769.9/404.72 \text{ нм} = 500$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Описанная выше комбинация светофильтров позволяет получить наибольшее перекрытие градуировочных зависимостей, однако, возможно использование и других светофильтров. На НЗХК среди доступных светофильтров наиболее подходящим оказался светофильтр СС1 из набора цветных стекол. Его использование также может сблизить регистрируемые интенсивности, но в меньшей степени. Полученные экспериментально с этим фильтром соотношения для натрия –  $589.59/819.48 \text{ нм} = 680$ , для калия –  $769.9/404.72 \text{ нм} = 1000$ . Такие соотношения обеспечивает перекрытие градуировочных зависимостей в диапазоне концентраций от 5 до 10 мг/л.



Таблица 3

Интенсивности спектральных линий при разной концентрации элементов, зарегистрированные при использовании в спектральном приборе светофильтра СС1 и дифракционной решетки с углом блеска для 500 нм

Table 3

Intensities of spectral lines at different concentrations of elements recorded using a CC1 light filter and a diffraction grating with a blaze angle for 500 nm in a spectral device

Концентрация, мг/л	Интенсивности спектральных линий, отн. ед.				
	Ca 423 нм	Na 589 нм	Na 819 нм	K 404 нм	K 769 нм
0.25	0.184	5.48	-	-	19
1	0.58	19.2	-	-	42
5	2.33	82	0.1	0.071	89
10	4.6	134	0.19	0.158	152
25	9.6	-	0.43	0.37	-
50	17.4	-	0.76	0.7	-
100	32.7	-	1.43	1.4	-

Примечание: Прочерки (-) – невозможность измерения аналитического сигнала на данной спектральной линии

Интенсивности регистрируемых линий при использовании оптимальной дифракционной решетки и светофильтра СС1, полученные в экспресс-лаборатории НЗХК, приведены в табл. 3.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, расчет показал, что теоретическое соотношение чувствительности аналитических линий для калия достигает 5000, для натрия – 1100, что не позволяет получить области перекрытия для градуировочных графиков, полученных по разным спектральным линиям элемента. Исходя этого была выбрана оптимальная дифракционная решетка, имеющая угол блеска для 300 нм, и подобрана комбинация светофильтров GCE и СЗС17. Их совместное использование позволяет получить соотношение регистрируемой интенсивности спектральных линий разной чувствительности не превосходящее 500. Использование доступного на НЗХК светофильтра СС1 обеспечило меньший эффект по уравниванию соотношения линий, однако, даже с этим фильтром градуировочные зависимости, построенные по разным линиям одного элемента, имеют перекрытие в диапазоне 5-10 мг/л.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Матвеева А.Г., Гапеева С.И. Применение многоканального спектрометра «Колибри-2» для анализа литиевых соединений методом пламенной фотометрии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1, ч. II. С. 90-94.
2. Спектрометр «Павлин» для пламенного атомно-эмиссионного спектрального анализа / А.Н. Путьмаков [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 1, ч. II. С. 105-108.
3. Методы исследования плазмы: Спектроскопия, лазеры, зонды / Под ред. В. Лохте-Хольтгревена. Пер. с англ. Под ред. С.Ю. Лукьянова. М.: Мир, 1971. 552 с.

4. Chuang H. Uncertainties in the Measurement of Helium Plasma Temperature by the Relative Intensity Method // Appl. Opt. 1965. Vol. 4, Issue 12. P. 1589-1592.
5. Electronic structure of atoms: atomic spectroscopy information system / V.V. Kazakov [et al] // Physica Scripta. 2017. Vol. 92, Issue 10.105002.
6. Зарубин И.А., Лабусов В.А., Бабин С.А. Характеристики малогабаритных спектрометров с дифракционными решетками разных типов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85, № 1, ч. II. С. 117-121.

## REFERENCES

1. Matveeva A.G., Gapeeva S.I. [Application of the multichannel spectrometer "Kolibri-2" for the analysis of lithium compounds by flame photometry]. *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov [Industrial laboratory. Diagnostics of materials]*, 2012, vol. 78, no. 1, part 2, pp. 90–94 (in Russian).
2. Putmakov A.N., Zarubin I.A., Burumov I.D., Selyunin D.O. [Spectrometer "Pavlin" for atomic-emission analysis]. *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov [Industrial laboratory. Diagnostics of materials]*, 2015, vol. 81, no. 1, part 2, pp. 105-108 (in Russian).
3. Lochte-Holtgreven V. *Metody issledovaniia plazmy: Spektroskopiia, lazery, zondy [Plasma research methods: Spectroscopy, lasers, probes]*. Moscow: Mir. 1971. 551 p. (in Russian).
4. Chuang H. Uncertainties in the Measurement of Helium Plasma Temperature by the Relative Intensity Method. *Appl. Opt.*, 1965, vol. 4, no. 12, pp. 1589-1592. Doi:10.1364/AO.4.001589
5. Kazakov V.V., Kazakov V.G., Kovalev V.S., Meshkov O.I., Yatsenko A.S. Electronic structure of atoms: atomic spectroscopy information system. *Physica Scripta*, 2017, vol. 92, no. 10.105002. Doi: 10.1088/1402-4896/aa822e
6. Zarubin I.A., Labusov V.A., Babin S.A. [Characteristics of compact spectrometers with diffraction gratings of different types]. *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov [Industrial laboratory. Diagnostics of materials]*, 2019, vol. 85, no 1, part 2, pp. 117-121 (in Russian). Doi:10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-117-12