

УДК 543.42

# ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЫ ПО МОЛЕКУЛЯРНОМУ СПЕКТРУ ПОГЛОЩЕНИЯ CS В ПЛАМЕНАХ АЦЕТИЛЕН-ВОЗДУХ И АЦЕТИЛЕН-ДИНИТРООКСИД

**Е.А. Галянина, А.А. Пупышев**

ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет – УПИ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»  
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19  
[pupyshev@dpt.ustu.ru](mailto:pupyshev@dpt.ustu.ru)

Поступила в редакцию 25 декабря 2008 г.

Методом термодинамического моделирования теоретически изучена возможность определения серы по спектру молекулярного поглощения CS в пламенах ацетилен-воздух и ацетилен-динитрооксид. Показано, что наиболее чувствительное определение серы возможно только с использованием сильно обогащенных по топливу пламен. Рассмотрен возможный механизм образования молекул CS в пламенах. Согласно расчетам прогнозируется отсутствие матричных неспектральных помех многих катионов и анионов на аналитический сигнал серы. Выявлены также оптимальные составы пламен для определения серы по ее атомному поглощению. Теоретические расчеты хорошо подтверждают экспериментальные данные.

**Ключевые слова:** термодинамическое моделирование, молекулярное поглощение, сероуглерод, пламя ацетилен-воздух, пламя ацетилен-динитрооксид, определение серы, химические помехи

Галянина Екатерина Александровна – студентка 4 курса физико-технического факультета УГТУ-УПИ.

Специализация – аналитический контроль в технологии материалов новой техники.

Пупышев Александр Алексеевич – доктор химических наук, профессор кафедры «Физико-химические методы анализа» УГТУ-УПИ.

Область научных интересов – изотопный, элементный и структурный анализ, исследование термодинамических процессов в атомизаторах, источниках возбуждения спектров и ионных источниках.

Автор свыше 390 печатных работ.

## Введение

Определение серы, являющейся неметаллом, не является простой аналитической задачей. Ее решают с использованием классических (например, гравиметрическое определение в виде сульфата бария или высокотемпературное сжигание до SO<sub>2</sub> и титрование) и современных инструментальных методов анализа (рентгенофлуоресцентный анализ, инфракрасная или ультрафиолетовая спектрометрия, молекулярная спектрофотометрия, нейтронно-активационный анализ, атомно-эмиссионная спектрометрия, масс-спектрометрия и др.) [1]. Каждый из этих методов, конечно, имеет свои достоинства и серьезные ограничения.

Резонансная абсорбционная спектральная линия серы лежит в области вакуумного ультрафиолета - 180.73 нм. Поэтому прямое атомно-абсорбционное определение серы возможно только в системах, заполненных инертным газом, и с применением вакуумного монохроматора [2]. Для таких целей даже удалось применить пламя ацетилен-динитрооксид, отделенное от воздуха потоками азота [3]. Авторы [3] установили, что оптимальным является состав пламени, содержащего 8.2 л/мин N<sub>2</sub>O и 4.2 л/мин C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (соотношение топливо/окислитель = 0.51). Этот состав, по мнению [3], соответствует максимальной

пропускаемости пламени (изучен диапазон от 3.9 до 4.9 л/мин ацетилена). При этом выдвинуто предположение, что в области с меньшим расходом ацетилена происходит поглощение излучения компонентами кислорода, а с большим – абсорбцией газообразным или конденсированным углеродом. Установлено, что пятидесятикратный избыток (содержание серы 200 ppm) Al, Cu, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Zn, фторидов, фосфатов, хлоридов, бромидов и иодидов не влияет на аналитический сигнал атомарной серы при данном составе газов пламени.

Определение серы по атомному поглощению с использованием прямого атомно-абсорбционного анализа на традиционных коммерческих приборах вообще невозможно, поскольку их спектральный диапазон составляет только 190-850 нм. Однако приборы и технику атомно-абсорбционного анализа можно применять для определения ряда элементов с использованием молекулярной абсорбции их двухатомных молекул, головы полос поглощения которых и их вращательные компоненты расположены в рабочем спектральном диапазоне этих приборов. При этом в качестве источников света можно использовать лампы с полым катодом других элементов, излучающих нерезонансные линии в необходимом спектральном интервале, или высокоинтенсивные лампы с непрерывным спектром.

В 2005 г. была опубликована методика определения серы по молекулярному поглощению CS с использованием пламени ацетилен-динитрооксид [4, 5] и атомно-абсорбционного спектрометра высокого разрешения с непрерывным источником спектра. Рекомендуемые для измерения компоненты молекулярной полосы составляли 257.958 нм и 258.054 нм, оптимальное соотношение топливо/окислитель – 0.69. Методика была применена для определения серы в красном вине на уровне 100-300 мг/л с относительной погрешностью определения 0.07-0.11.

Также в 2005 г. было предложено определять полное содержание серы в вине по поглощению молекулярной полосы CS с использованием пламени ацетилен-воздух и атомно-абсорбционного спектрометра высокого разрешения с непрерывным источником спектра [6]. Авторами были идентифицированы компоненты спектра поглощения CS, выбрана для аналитических измерений вращательная компонента 257.595 нм и установлен оптимальный состав пламени для измерений (расход ацетилена составил 3.8 л/мин, воздуха – 17 л/мин, т.е. соотношение топливо/окислитель = 0.22). Найдено, что кислоты (HNO<sub>3</sub>, HCl, HClO<sub>4</sub> и HF) при их концентрации в растворе до 5 % и катионы (Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na и Ni) при их концентрациях до 2000 мг/л не оказывают матричных помех определению серы. Градуировочный график серы был линеен в диапазоне содержаний серы от 0 до 500 мг/л, но при использовании образцов сравнения на основе сульфата аммония чувствительность определений была в 3 раза выше, чем для сульфита натрия.

В работе [7], продолжающей, по нашему мнению, исследования [6], изучена возможность определения серы подобным способом в чугунах. Проведено более подробное изучение абсорбционного спектра CS и, из-за спектральных помех железа, для измерений выбрана компонента 257.959 нм. Получена зависимость сигнала молекулярного поглощения от состава пламени и рекомендован такой же оптимальный состав пламени ацетилен-воздух, что и в работе [6]. Рассмотрено распределение сигнала по высоте наблюдения, получена линейная градуировочная функция для определения серы в диапазоне ее содержаний от 100 до 6000 мг/л, изучены возможные спектральные и химические помехи при проведении анализа. Так же, как и в [6], найдено, что вышеуказанные кислоты и катионы не оказывают матричных помех определению серы.

Авторами [7] сделано заключение, что:

- абсорбция CS зависит от химической формы серы и состава раствора для градуировки (при этом для Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в отличие от [6], чувствительность определения в кислых растворах была в два раза выше, чем для сульфатных форм серы);
- хотя сульфидные формы серы дают в два раза больший сигнал, чем сульфатные, использование последних для градуировки является предпочтительным, поскольку все другие формы серы можно легко конвертировать в сульфатную при подготовке пробы.

Целью данной работы являлось теоретическое изучение возможности определения серы по спектру молекулярного поглощения CS в пламенах ацетилен-воздух и ацетилен-динитрооксид с использованием метода равновесного термодинамического моделирования [8, 9]. Достаточно большие возможности такого подхода были уже показаны при рассмотрении определения фтора по спектру поглощения молекулы AlF [10].

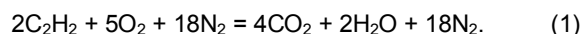
## Термодинамическое моделирование

Расчеты температуры пламен, их полного равновесного состава для различного соотношения топливо/окислитель при разном составе проб были выполнены с помощью рекомендаций, изложенных в работе [11]. При этом были использованы программы расчета многокомпонентного высокотемпературного равновесия ASTRA-4 [8, 9] и TERRA [12], имеющие однотипные алгоритм и обширную базу данных свойств индивидуальных веществ. В расчетах учитывались большинство потенциально возможных в равновесии газообразных и конденсированных веществ.

## Пламя ацетилен-воздух

Для проведения расчетов задавали исходные условия, соответствующие экспериментальным данным [6, 7]: расход воздуха – 17 л/мин, расход ацетилена – варьируемый, давление – 0.1 МПа. Расход раствора пробы (в экспериментальных работах не указан) принят 3 мл/мин, эффективность распылительной системы 5 %, концентрация серы – от 100 до 6000 мг/л.

Первоначально был выполнен расчет адиабатической температуры горения пламени для системы ацетилен-воздух-вода при варьировании исходного состава газов пламени, т.е. изменении параметра  $\alpha$ , характеризующего мольное отношение окислитель/горючий газ и равного единице для стехиометрического уравнения горения смеси до устойчивых конечных продуктов CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и N<sub>2</sub>:



Если расход воздуха составляет 17 л/мин, то, согласно уравнению (1), для  $\alpha = 1$  расход ацетилена должен быть 1.48 л/мин. Тогда расход топлива для произвольного значения  $\alpha$  равен:  $V(C_2H_2) = 1.48/\alpha$ . При таком способе задания состава газов пламени значения  $\alpha > 1$  соответствуют обедненным по топливу смесям, а значения  $\alpha < 1$  – обогащенным.

Соотношение между различными показателями стехиометричности основных пламен, используемых в атомно-абсорбционном анализе, показано в табл. 1. Расчеты адиабатической температуры горения выполнены для диапазона значений  $\alpha$  пламени ацетилен-воздух от 0.3 до 0.75.

Затем по данным температурам и исходным составам компонентов, вводимых в пламя, был рассчитан полный равновесный состав термодинамических систем для концентрации серы в анализируемом растворе 100 мг/л. На рис. 1 показано расчетное изменение концентрации индивидуальных веществ, содержащих серу, в зависимости от исходного состава газов пламени (параметра  $\alpha$ ).

Расчетные данные этого рисунка показывают, что при малом расходе ацетилена ( $\alpha > 0.48$ ) сера присутствует в пламени преимущественно в виде оксидных молекул SO и SO<sub>2</sub>. В области значений  $\alpha = 0.37-0.47$  сера должна находиться в данном пламени в виде SH, H<sub>2</sub>S и, в меньшей степени, атомарной S. Поэтому чувствительность прямого атомно-абсорбционного определения серы, даже при защите газов пламени от кислорода воздуха и использовании вакуумного монохроматора, должна быть очень плохой.

Таблица 1

Сопоставление показателей стехиометричности пламен ацетилен– динитрооксид и ацетилен–воздух [13]

Показатель	Значение показателя											
	$\alpha$	0.60	0.55	0.50	0.45	0.41	0.38	0.36	0.34	0.31	0.28	0.25
C/O		0.67	0.72	0.80	0.89	0.97	1.04	1.10	1.17	1.28	1.42	1.59
Молярное (объемное) соотношение $C_2H_2/N_2O$		0.33	0.36	0.40	0.45	0.49	0.53	0.55	0.59	0.63	0.71	0.80
Молярное (объемное) соотношение ацетилена к воздуху		0.14	0.15	0.17	0.19	0.21	0.23	0.24	0.25	0.27	0.30	0.34

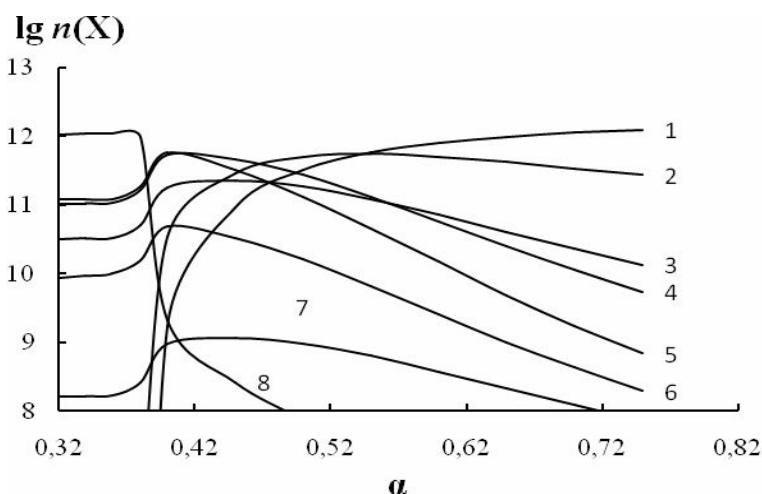


Рис. 1. Изменение логарифма концентраций  $n(X)$  индивидуальных веществ X ( $см^{-3}$ ), содержащих серу, в зависимости от параметра  $\alpha$  для пламени ацетилен-воздух: 1 –  $SO_2$ , 2 –  $SO$ , 3 –  $S$ , 4 –  $SH$ , 5 –  $H_2S$ , 6 –  $COS$ , 7 –  $NS$ , 8 –  $CS$

Только при  $\alpha < 0.37$  для пламени ацетилен-воздух прогнозируется преимущественное связывание серы в молекулы  $CS$  (рис. 1). Более детально это можно проследить по рис. 2, который показывает для различных составов пламени мольную долю серы в рассматриваемой системе (от общего содержания серы), связанной в различные индивидуальные соединения.

Таким образом, образование молекул  $CS$  происходит только в высоко обогащенном по топливу

пламени ацетилен-воздух, что подтверждается практическими исследованиями [6, 7] (рис. 3). Из этого рисунка также видно, что расчеты достаточно хорошо описывают процесс, выявляя область значений параметра  $\alpha$ , пригодную для измерения молекулярного поглощения  $CS$  и близко совпадающую с экспериментально найденным оптимальным составом пламени (расход ацетилена 3.8 л/мин).

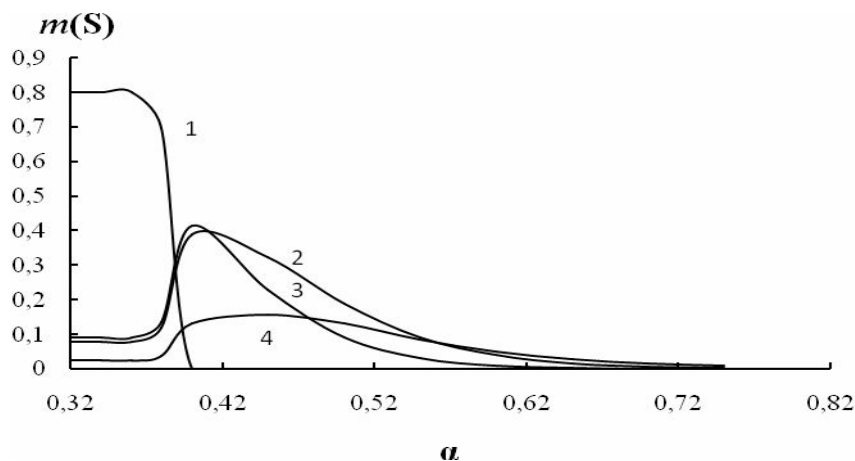
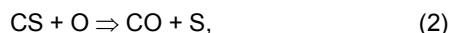


Рис. 2. Изменение мольной доли серы  $m(S)$ , связанной в различные серосодержащие соединения в пламени ацетилен-воздух, в зависимости от параметра  $\alpha$ : 1 –  $CS$ , 2 –  $SH$ , 3 –  $H_2S$ , 4 –  $S$

Для объяснения такого поведения молекул CS в данном пламени в [7] принято, что для образования CS, во-первых, необходимо наличие в пламени свободного углерода. Во-вторых, поскольку в пламени ацетилен-воздух уже наблюдалась реакция



которая имеет очень низкую энергию активации (от 0.0 до 6.3 кДж/моль), то, с целью предотвращения разрушения молекул CS, в пламени должен отсутствовать атомарный кислород. Образование CS и устранение атомарного кислорода сопровождаются, по мнению авторов [7] присутствием в высокообогащенном пламени не сгоревшего углерода.

Согласно нашим расчетам, только при  $\alpha < 0.37$  в пламени ацетилен-воздух происходит резкое возрастание концентрации конденсированного углерода  $C^c$  (рис. 4). Это достаточно близко совпадает с областью образования молекул CS в данном пламени (рис. 1 и 2) и подтверждает предположение [7].

Кроме того, содержание свободного кислорода в системе при  $\alpha < 0.40$  резко уменьшается (табл. 2), что также подтверждает точку зрения авторов [7].

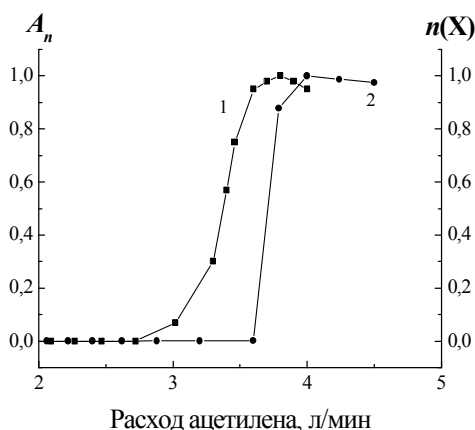


Рис. 3. Сопоставление нормализованного сигнала молекулярного поглощения CS в [7] –  $A_n$  и нормализованной расчетной концентрации данных молекул  $n(X)$  в пламени ацетилен-воздух в зависимости от расхода топлива

На рис. 5 сопоставлены экспериментальный [7] и расчетный градуировочные графики для определения серы по молекулярному поглощению CS в пламени ацетилен-воздух. Для расчетного графика принято, что аналитический сигнал молекулярного поглощения прямо пропорционален концентрации молекул CS в пламени. Видно, что графики линейны в пределах двух порядков концентрации серы и достаточно близки друг к другу. Для найденного оптимального режима пламени был проведен расчет эффективности образования молекул CS при внесении в систему различных химических форм серы. Расчеты показали, что при введении в пламя  $H_2SO_4$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $KHSO_4$ ,  $Na_2SO_3$ ,  $(NH_4)_2S$  чувствительность определения серы не должна измениться.

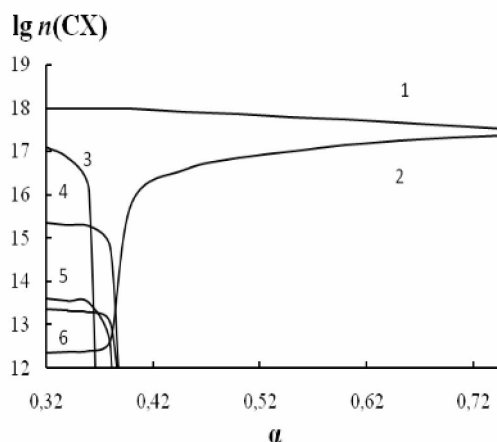


Рис. 4. Изменение логарифма концентраций  $n(CX)$  индивидуальных веществ CX ( $см^{-3}$ ), содержащих углерод, в зависимости от параметра  $\alpha$ : 1 – CO, 2 – CO<sub>2</sub>, 3 – C<sup>c</sup>, 4 – C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 5 – C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, 6 – CH<sub>4</sub>

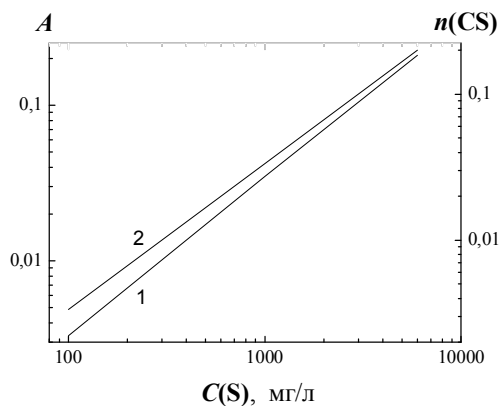


Рис. 5. Сопоставление экспериментального градуировочного графика (1) для растворов сравнения серы, полученный с использованием абсорбции (A) компоненты молекулярной полосы CS на длине волны 257.959 нм [7], и расчетного изменения нормированной концентрации  $n(CS)$  в пламени ацетилен-воздух (расход ацетилена – 3,8 л/мин, расход воздуха – 17 л/мин) в зависимости от концентрации серы в растворе C(S) - 2

Таблица 2

Расчетное содержание некоторых кислородсодержащих индивидуальных веществ в пламени ацетилен-воздух при различных значениях параметра  $\alpha$

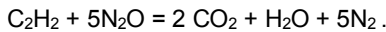
Параметр $\alpha$	Содержание компонентов в термодинамической системе, $см^{-3}$		
	O	O <sub>2</sub>	OH
0.32	$3.1 \cdot 10^8$	0	$2.3 \cdot 10^{10}$
0.34	$2.9 \cdot 10^8$	0	$2.2 \cdot 10^{10}$
0.36	$2.8 \cdot 10^8$	0	$2.1 \cdot 10^{10}$
0.38	$5.0 \cdot 10^8$	0	$3.8 \cdot 10^{10}$
0.40	$8.9 \cdot 10^{11}$	$1.4 \cdot 10^{10}$	$6.0 \cdot 10^{13}$
0.45	$1.4 \cdot 10^{13}$	$1.6 \cdot 10^{12}$	$5.8 \cdot 10^{14}$
0.5	$6.1 \cdot 10^{13}$	$1.5 \cdot 10^{13}$	$1.6 \cdot 10^{15}$

Расчеты также показали, что присутствие в системе до 2000 мг/л Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na и Ni (концентрация серы 100 мг/л) не должно оказывать матричных неспектральных помех при определении серы. Последняя характеристика подтверждает экспериментальные данные [7].

**Пламя ацетилен-динитрооксид**

Для проведения расчетов задавали следующие исходные условия: расход динитрооксида – 10 л/мин, расход ацетилена – варьируемый, давление – 0.1 МПа. Расход пробы принят 3 мл/мин, эффективность распылительной системы 5 %, концентрация серы – от 100 до 6000 мг/л.

Первоначально был выполнен расчет адиабатической температуры горения пламени для системы ацетилен-динитрооксид-вода при варьировании исходного состава газов пламени, т.е. изменении параметра  $\alpha$ , характеризующего мольное отношение окислитель/горючий газ и равного единице для стехиометрического уравнения горения смеси



Расчеты адиабатической температуры горения были проведены для диапазона значений  $\alpha$  пламени ацетилен-динитрооксид от 0.3 до 0.55 (в некоторых случаях до 1.2).

Затем по данным температурам и исходным составам газов пламени был рассчитан полный равновесный состав термодинамической системы для концентрации серы в анализируемом растворе 100 мг/л. На рис. 6 показано расчетное изменение концентрации индивидуальных веществ, содержащих серу, в зависимости от исходного состава газов пламени (параметра  $\alpha$ ). Расчетные данные этого рисунка показывают, что при меньшем расходе ацетилена ( $\alpha > 0.47$ ) сера присутствует в пламени преимущественно в виде молекул SO. В области значений  $\alpha = 0.38-0.45$  сера должна находиться в данном пламени большей частью в виде атомарной S. И только при  $\alpha < 0.38$  прогнозируется значительное связывание серы в молекулы CS. Более детально это можно проследить по рис. 7 и 8, показывающим для различных составов пламени мольную долю серы (от общего содержания серы в рассматриваемой системе), находящейся в виде S и CS.

Эффективное образование атомарной серы возможно только в очень узком диапазоне значений параметра  $\alpha = 0.39-0.42$  (рис. 7). Это теоретическое значение точно совпадает с экспериментальными данными [3] ( $\alpha = 0.39$ ) и объясняет возможность атомно-абсорбционного определения серы в пламени ацетилен-динитрооксид только при этом значении параметра  $\alpha$ .

Образование больших концентраций молекул CS происходит только в высоко обогащенном по топливу пламени ацетилен-динитрооксид (рис. 8), что подтверждается практическими исследованиями [4]. Из этого рисунка также видно, что расчеты достаточно хорошо описывают процесс, выявляя область значений параметра  $\alpha$ , оптимальную для измерения молекулярного поглощения CS и близко совпадающую с экспериментально найденным составом пламени ( $\alpha = 0.30$ ), обеспечивающим лучшую чувствительность определения серы.

Из рассмотрения распределения концентраций кислородсодержащих индивидуальных веществ в зависимости от исходного состава газов пламени ацетилен-динитрооксид следует (рис. 9), что наиболее

эффективное образование молекул CS, как и для пламени ацетилен-воздух, вновь наблюдается при резком снижении концентрации O и O<sub>2</sub>.

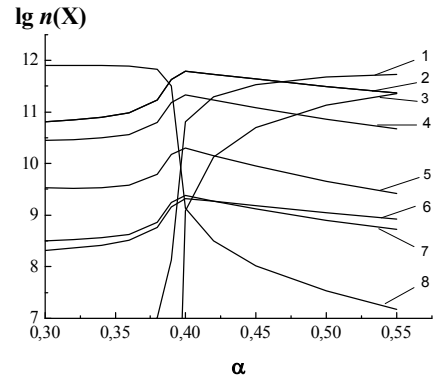


Рис. 6. Изменение логарифма концентраций  $n(X)$  индивидуальных веществ X (см<sup>-3</sup>), содержащих серу, в зависимости от параметра  $\alpha$  для пламени ацетилен-динитрооксид: 1 – SO, 2 – S, 3 – SO<sub>2</sub>, 4 – SH, 5 – H<sub>2</sub>S, 6 – NS, 7 – COS, 8 – CS

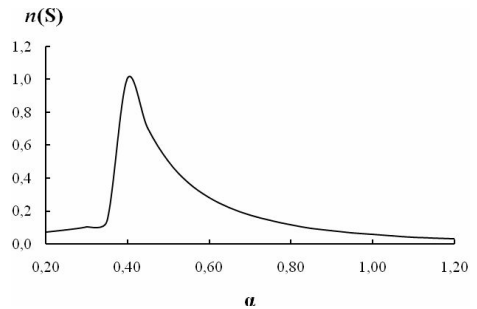


Рис. 7. Изменение мольной доли серы  $n(S)$ , находящейся в пламени ацетилен-динитрооксид в виде атомарной серы, в зависимости от параметра  $\alpha$

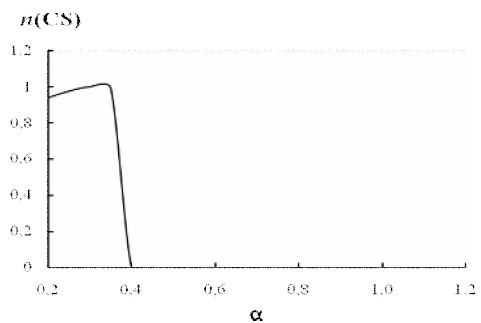


Рис. 8. Изменение мольной доли серы  $n(CS)$ , находящейся в пламени ацетилен-динитрооксид в виде моносulfида углерода CS, в зависимости от параметра  $\alpha$

Согласно расчетам, конденсированного углерода при адиабатической температуре горения в данном пламени образовываться не должно (рис. 10). Прогнозируется, что для  $\alpha < 0.38$  в пламени увеличивается общая концентрация восстанавливающих индивидуальных веществ.

В высокотемпературном пламени ацетилен-динитрооксид прогнозируется, как и для пламени ацетилен-воздух, отсутствие матричных неспектральных помех катионов, кислот и исходных форм серы на аналитический сигнал молекулярного поглощения CS.

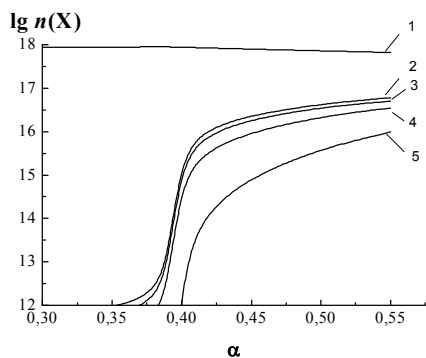


Рис. 9. Изменение логарифма концентраций индивидуальных веществ  $n(X)$  ( $\text{см}^{-3}$ ), содержащих кислород, в зависимости от параметра  $\alpha$  для пламени ацетилен-динитрооксид: 1 – CO, 2 – CO<sub>2</sub>, 3 – OH, 4 – O, 5 – O<sub>2</sub>

### Заключение

Теоретическое рассмотрение термодинамических процессов в пламенах ацетилен-воздух и ацетилен-динитрооксид позволило детально изучить возможность определения серы по ее атомарному поглощению и, главное, по молекулярному поглощению CS. Найденные расчетным путем составы пламен, соответствующие наибольшей эффективности образования S и CS, хорошо совпадают с экспериментальными данными. Использование расчетных данных по полному равновесному химическому составу пламен позволяет наглядно объяснить эти результаты.

Авторы выражают глубокую благодарность

проф. Трусову Б.Г. за предоставленную возможность

### ЛИТЕРАТУРА

1. Бусев А.И., Симонова Л.Н. Аналитическая химия серы. М.: Наука, 1975. 271 с.
2. Taylor H.E., Gibson J.H., Scogerboe R.K. Determination of trace amounts of sulfur by atomic absorption and emission spectrometry // *Analyt. Chemistry*. 1970. V. 42, № 13. P. 1569-1575.
3. Kirkbright G.F., Marshall M. Direct determination of sulfur by atomic absorption spectrometry in a nitrogen separated nitrous oxide-acetylene flame // *Analyt. Chemistry*. 1972. V. 44, № 7. P. 1288-1290.
4. HR-CS FL-AAS. Software concept and source application examples. Analytic Jena AG. 2007. 32 p. [Электронный ресурс]: [www.fkv.com/linee2/analyticjena2/pres\\_aj/ContraAA\\_Rene-Novka.pdf](http://www.fkv.com/linee2/analyticjena2/pres_aj/ContraAA_Rene-Novka.pdf) (дата обращения 10.12.08).
5. Determination of total sulphur in wine. CSAA\_FL\_16\_05\_e. Analytic Jena AG. 2005. 4 p. [Электронный ресурс]: <http://www.analytik-jena.com/frontend/index.php?itid=387&> (дата обращения 10.12.08).
6. Huang M.D., Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U., Okruss M. Direct determination of total sulfur in wine using a continuum-source atomic-absorption spectrometer and an air-acetylene flame // *Anal. Bioanal. Chem.* 2005. V. 382. P. 1877-1881.
7. Huang M.D., Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U., Okruss M. Determination of sulfur by molecular absorption of carbon monosulfide using a high-resolution continuum source

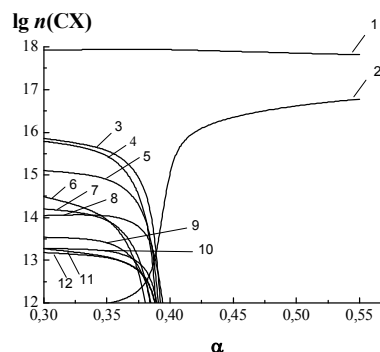


Рис. 10. Изменение логарифма концентраций индивидуальных веществ  $n(CX)$ , содержащих углерод, в зависимости от параметра  $\alpha$ : 1 – CO, 2 – CO<sub>2</sub>, 3 – C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 4 – C<sub>3</sub>H, 5 – C<sub>2</sub>H, 6 – C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, 7 – C<sub>3</sub>, 8 – C, 9 – C<sub>2</sub>, 10 – CH, 11 – CH<sub>3</sub>, 12 – CH<sub>2</sub>

Расчетный градуировочный график определения серы по абсорбции CS практически совпадает с экспериментальным. Расчеты прогнозируют отсутствие помех катионного и анионного состава при определении серы, что также подтверждается экспериментом.

Расхождение между экспериментом и расчетом по степени влияния исходной формы серы в растворах на ее аналитический сигнал можно объяснить изменением эффективности ввода серосодержащих растворов в пламя, что не учитывается расчетной моделью.

- absorption spectrometer and an air-acetylene flame // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2006. V. 61. P. 181-188.
8. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах М.: Металлургия, 1994. 352 с.
9. Моисеев Г.К., Вяткин Г.П. Термодинамическое моделирование в неорганических системах. Челябинск: Изд-во Южно-Уральского государственного университета, 1999. 256 с.
10. Пупышев А.А. Термодинамическое моделирование методических условий молекулярно-абсорбционного определения фтора по монофториду алюминия // *Ж. аналитической химии*. 1998. Т. 53, № 2. С. 118-128.
11. Пупышев А.А. Термодинамическое моделирование термодинамических процессов в спектральных источниках. Учебное электронное текстовое издание. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2007. 85 с. Электронный ресурс: [http://study.ustu.ru/view/aid\\_view.aspx?AidId=478](http://study.ustu.ru/view/aid_view.aspx?AidId=478) (дата обращения 10.12.08).
12. Трусов Б.Г. Программный комплекс TERRA для расчета плазмодинамических процессов // Матер. 3 Международ. симпоз. по теоретической и прикладной плазмодинамике. Плес, 2002. С. 217-218.
13. Пупышев А.А. Использование термодинамики для описания, изучения и управления термодинамическими процессами в источниках атомизации и возбуждения спектров. Дис. ... докт. хим. наук. Екатеринбург, 1994. 551 с.

# STUDYING THE DETERMINATION POSSIBILITIES OF SULFUR BY MOLECULAR ABSORPTION OF CARBON MONOSULFIDE USING THERMODYNAMIC SIMULATION IN AIR-ACETYLENE AND NITROUS OXIDE-ACETYLENE FLAMES

*E.A. Galyanina, A.A. Pupyshev*

Sulfur determination possibilities by CS molecular absorption in air–acetylene and nitrous oxide–acetylene flames were investigated. It was found that most sensitive sulfur determination is possible only highly fuel-enriched flames. Possible mechanism of CS molecular formation in flames was investigated. According to calculation, chemical interferences of most cations and anions on sulfur analytical signal were not found. Optimum flames compositions for sulfur determination by atomic absorption was revealed. Theoretical calculations are in a good agreement with experimental data.

**Key words:** thermodynamically simulation, molecules absorption, chemical interferences, determination of sulfur, carbon monosulfide, air-acetylene flame, nitrous-oxide flame.