

УДК 543.422 : 546.76

Елена КЛАОС, В. ОДИНЕЦ

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ РАЗРАБОТКИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХРОМА В АРГИЛЛИТАХ

(Представил И. Клесмент)

Существует такое мнение, что атомно-абсорбционный метод свободен от влияния сопутствующих определяемому элементу компонентов. Действительно, в атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) практически исключены наложения спектральных линий, характерные для эмиссионной атомной и молекулярной спектроскопии. Но другая спектральная помеха — неселективное поглощение — остается серьезной, пока еще не до конца решенной проблемой [1]. Возможны также сильные влияния при определении некоторых элементов в низкотемпературных пламенах или в неподходящих аналитических условиях. Обусловлено это тем, что в предварительно смешанных пламенах, при ламинарном режиме их работы, всегда отчетливо наблюдаются три реакционные зоны, не в одинаковой мере аналитические, т. е. продуктивные для свободных атомов элементов. Литературные данные о наличии или отсутствии влияний достаточно противоречивы и нередко носят субъективный характер. Экстраполяция же их на другие случаи зачастую приводит к непредвиденным систематическим погрешностям [2].

Нами исследовалась возможность разработки метода, полностью независимого от матрицы, в некотором смысле приближенного к абсолютному безэталоному методу анализа, путем создания аналитической зоны в пламени, одинаково продуктивной для свободных атомов элементов в стандартных растворах и в растворах проб аргиллитов. Метод разрабатывался на примере определения хрома в аргиллитах Эстонии.

В настоящее время ААС является одним из лучших методов определения хрома. Обычно используют два типа пламени: ацетилен—(I) (оксид) азота и ацетилен—воздух. В первом типе пламени наблюдается влияние валентного состояния хрома [3], а также имеют место помехи от Al, Fe, La, Ti, V, Mo, W и других элементов. Помехи зависят от рабочей высоты пламени, валентного состояния хрома, концентрации мешающих элементов, природы и содержания кислот в растворе [4]. Определение в пламени ацетилен—воздух также недостаточно селективно и используется только для анализа растворов известного и сравнительно простого состава. В восстановительном пламени наблюдаются многочисленные влияния кислот [5] и таких элементов, как Al, Ti, V, Mo, Mn, Fe, Ni, Co [6]. Чувствительность и степень влияний зависят от валентного состояния хрома [7]. Перед определением рекомендуется проводить восстановление Cr(VI) до Cr(III) в пробах и стандартных растворах (с помощью H_2O_2 в сернокислой среде). Для различных концентратных задач определения хрома в пламени ацетилен—воздух рекомендуется применять 1—2% NH_4Cl [3], 1% Na_2SO_4 [8], 0,8 М 8-гидроксихинолина в 0,1 М HCl

[⁶], 1% NH_4HF_2 [⁹], 1% $\text{NH}_4\text{HF}_2 + 0,2\%$ Na_2SO_4 [⁹], 0,025 М додецилсульфата натрия [¹⁰] и другие добавки. Однако они не снимают сложного влияния матрицы аргиллитов.

Экспериментальная часть

Исследование проводили на спектрофотометре SP-1900 фирмы «Pye Unicam» (Англия) с трехщелевой горелкой. Применяли реагенты аналитической чистоты. Калибровочные растворы хрома готовили по Прайсу [¹¹]. Раствор роданида калия (10%) готовили растворением соответствующих навесок в бидистиллированной воде. Додециламингидрохлорид (2%) получали растворением навески в этиловом спирте. Раствор аргиллита: 1 г навески помещали в платиновую чашку и обжигали в течение 2 ч при 500 °С. Добавляли 20 мл HF, 10 мл HClO_4 , 6 мл HNO_3 и нагревали до выделения паров хлорной кислоты. Кислоты применяли концентрированные, не ниже х. ч. Чашку охлаждали, стенки чашки обмывали бидистиллятом и снова нагревали до выделения паров хлорной кислоты. Еще раз добавляли воду и нагревали до полного удаления хлорной кислоты. К остатку приливали 20 мл HCl, 20 мл H_2O и нагревали до растворения осадка. Раствор охлаждали, переносили в мерную колбу на 100 мл, разбавляли водой до метки и перемешивали. Инструментальные условия для атомно-абсорбционного определения хрома в аргиллитах: длина волны 357,9 нм, ширина щели 0,4 нм, высота наблюдения 8 мм, расход воздуха 7 л/мин, расход ацетилена 1,4 л/мин, сила тока 8 А, период интеграции 4 с. Аликвоты раствора аргиллита и добавок помещали в колбу на 25 мл, доводили водой до метки. Калибровочные растворы согласовывали по содержанию кислоты и добавок. Растворы распыляли в пламя и регистрировали атомное поглощение.

Результаты и обсуждение

При изучении аналитического поведения хрома в пламени ацетилен—воздух выяснилось, что изменение расхода ацетилена от 1,0 до 1,8 л/мин приводит к 5-кратному увеличению абсорбции хрома (рис. 1). Максимальная абсорбция наблюдается при расходе ацетилена 1,8 л/мин и высоте наблюдения 5 мм. Вероятно, именно в этой точке достигается критическая величина отношения углерода к кислороду в пламени, после чего дальнейшее увеличение содержания углерода приводит к выделению свободного углерода (сажи), снижению температуры пламени и уменьшению сигнала. Однако данные условия наибольшей чувствительности в пламени, как и условия $C_{\text{ацет}} = 1,0\text{—}1,2$ л/мин и $C_{\text{возд}} = 5$ л/мин, рекомендуемые инструкцией фирмы «Pye Unicam», не являются одновременно избирательными и потому не годятся для определения хрома в эстонских аргиллитах. В целях выявления селективных условий нами были изучены зависимости найденных концентраций хрома в растворе аргиллита от состава пламени и высоты наблюдения абсорбции над плоскостью горелки (рис. 2). Раствор аргиллита не содержал каких-либо химических добавок. Заштрихованный участок на рис. 2 отвечает доверительному интервалу концентрации хрома, найденной методом «введено—найдено» и подтвержденной нейтронно-активационным анализом [¹²]. Как видно из рис. 2, найденная в растворе аргиллита концентрация хрома сильно зависит от зоны и состава пламени, в котором производится наблюдение абсорбции. Установлено, что прямое определение хрома, т. е. без предварительного его отделения, в растворе аргиллита во всех рассмотренных условиях приводит к систематической ошибке, в среднем от 20 до 100%.

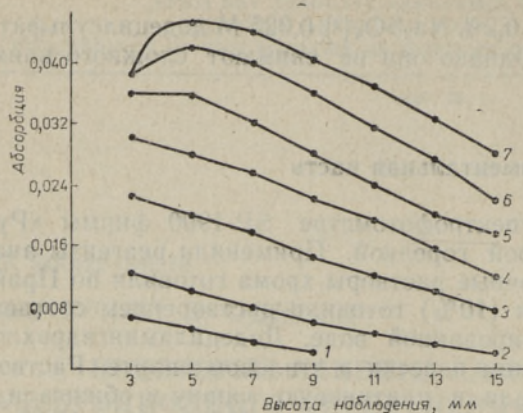


Рис. 1. Зависимость поглощения хрома от высоты наблюдения и состава пламени. Расход ацетилена: 1,0 (1), 1,2 (2), 1,4 (3), 1,5 (4), 1,6 (5), 1,7 (6), 1,8 л/мин (7). Расход воздуха — 7,0 л/мин.

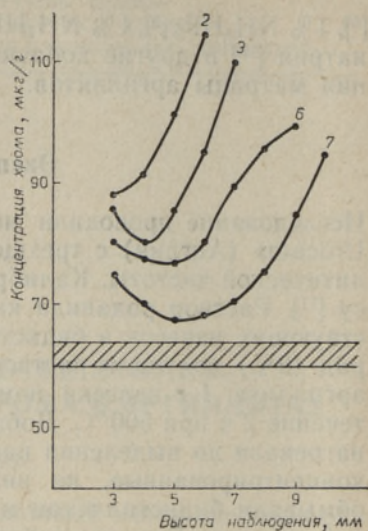


Рис. 2. Зависимость найденных концентраций хрома в растворе аргиллита от высоты наблюдения и состава пламени (обозначения кривых см. в подписи к рис. 1) в отсутствии добавок. Заштрихованный участок — истинное содержание хрома (здесь и на рис. 3—5).

Вышеописанные зависимости были изучены также в присутствии двух, на наш взгляд, перспективных для растворов эстонских аргиллитов спектроскопических буферов: додециламингидрохлорида [10] и роданида калия [13]. В присутствии додециламингидрохлорида зависимости резко меняют свой вид (рис. 3), что связано, по-видимому, с изменением механизма образования аэрозоля и реакций в пламени. Для большей наглядности значения содержания хрома в растворах аргиллитов наносили на график, связывающий высоту наблюдения абсорбции ($h_{\text{набл}}$) с расходом ацетилена ($C_{\text{ацет}}$) при постоянном расходе воздуха. В результате построения на графике линий, соединяющих равные значения содержания хрома, образуется трехмерная система отображения поверхности селективной зоны. На рис. 3, Б представлена составленная таким образом карта селективных для определения хрома зон в пламени ацетилен—воздух для растворов аргиллитов, содержащих в данном случае додециламингидрохлорид. В его присутствии в пламени появляется селективная зона, критически зависящая от расхода ацетилена и высоты наблюдения абсорбции. Небольшие изменения в указанных параметрах сильно влияют на точность и правильность определения хрома. Например, при колебаниях в $C_{\text{ацет}}$ от 1,5 до 1,6 л/мин и $h_{\text{набл}}$ от 6 до 11 мм ошибка определения хрома составляет от 8 до 24%. На этом же графике представлены линии равных значений характеристической концентрации хрома, полученные в ходе эксперимента. При совмещении данных линий с селективной зоной определяется участок и состав пламени, где с максимальной точностью, чувствительностью и экономичностью в расходе ацетилена можно определить хром без его предварительного отделения. Выяснилось, что в случае применения додециламингидрохлорида наиболее чувствительными и одновременно избирательными являются условия: $C_{\text{ацет}} = 1,7$ л/мин и $h_{\text{набл}} = 8$ мм. При характеристической концентрации хрома больше 0,15 мкг/мл прямое его определение уже невозможно.

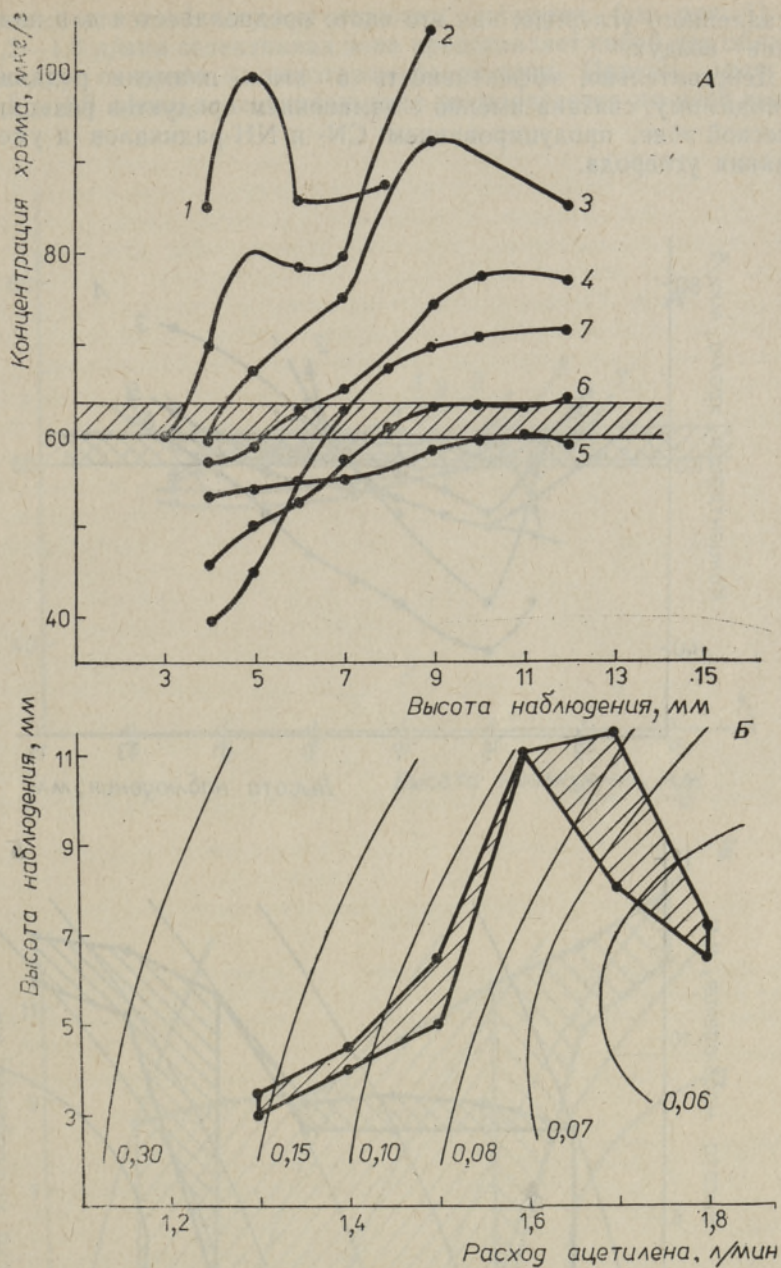


Рис. 3. Найденные концентрации хрома в растворе аргиллита (А) и карта селективных зон (Б) в пламени ацетилен—воздух в присутствии 0,2% додециламингидрохлорида. Расход ацетилена: 1,2 (1), 1,3 (2), 1,4 (3), 1,5 (4), 1,6 (5), 1,7 (6), 1,8 л/мин (7) (здесь и на рис. 4, 5).

Из карты зон для растворов аргиллита, содержащих в качестве добавки роданид калия (рис. 4), видно, что указанная добавка более эффективна, чем додециламингидрохлорид.

В [14] высказано предположение, что высокая степень атомизации некоторых элементов в пламени (I) оксид азота—ацетилен по крайней мере частично обусловлена сложными реакциями, протекающими с участием CN- и NH-радикалов, а не просто действием атомарного или

раскаленного углерода, как это часто предполагается для пламени ацетилен—воздух.

Действительно, эффективность в этом пламени роданида калия, по-видимому, связана именно с изменением продуктов реакции в аналитической зоне, продуцированием CN- и NH-радикалов и уменьшением влияния углерода.

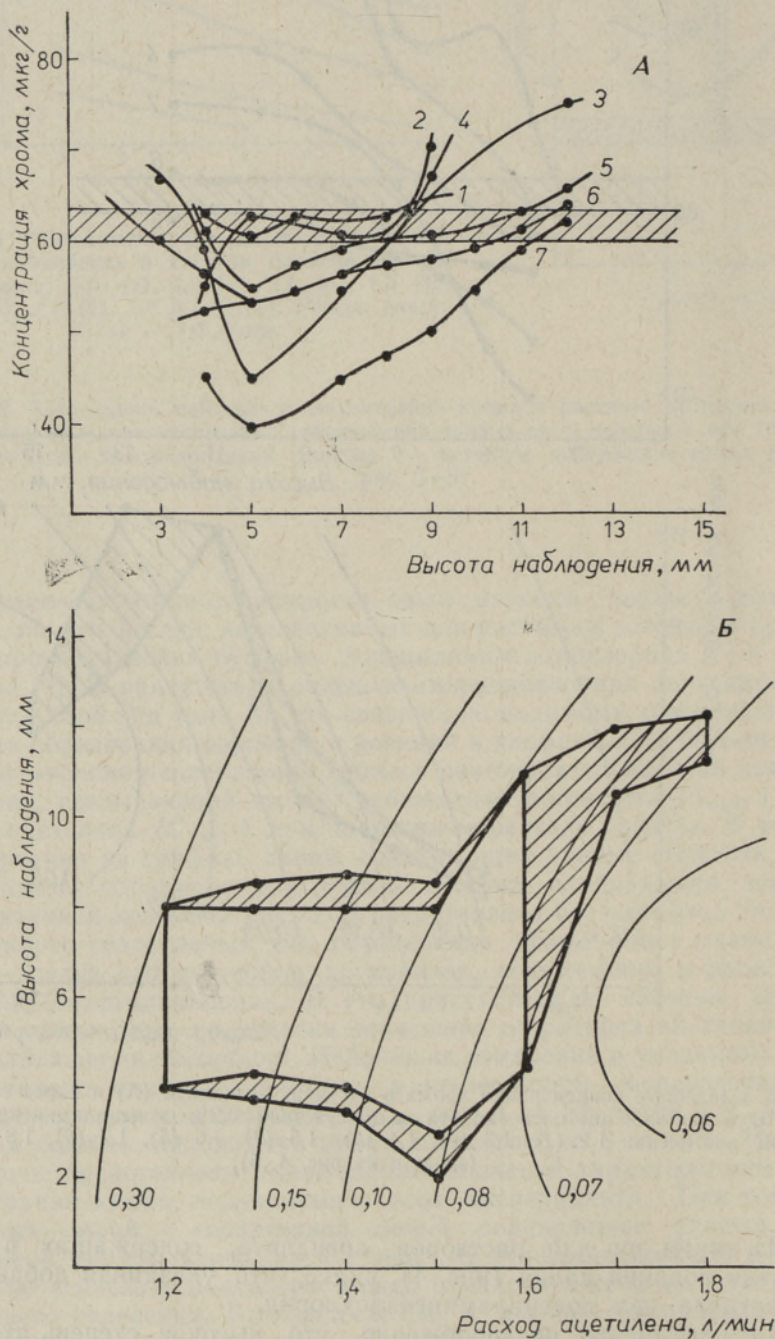


Рис. 4. Найденные концентрации хрома в растворе аргиллита (А) и карта селективных зон (Б) в пламени ацетилен—воздух в присутствии 0,4% роданида калия.

Интересно, что в обедненном горючим пламени (см. рис. 4) при $C_{\text{ацет}} = 1,2-1,6$ л/мин селективная зона представляет собой две области, отстоящие друг от друга на некотором расстоянии. Причем, лишь при $C_{\text{ацет}} = 1,2$ и $1,6$ л/мин селективная зона располагается по всей высоте

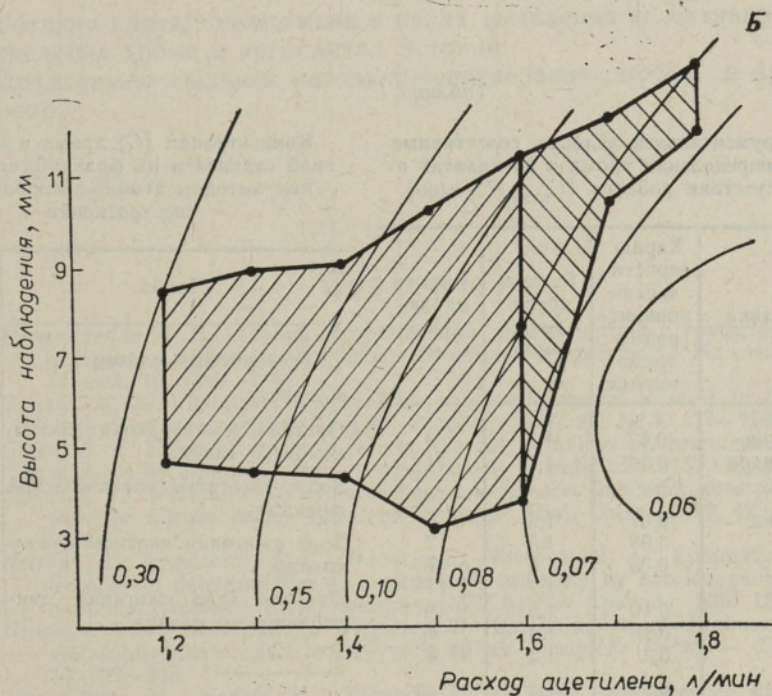
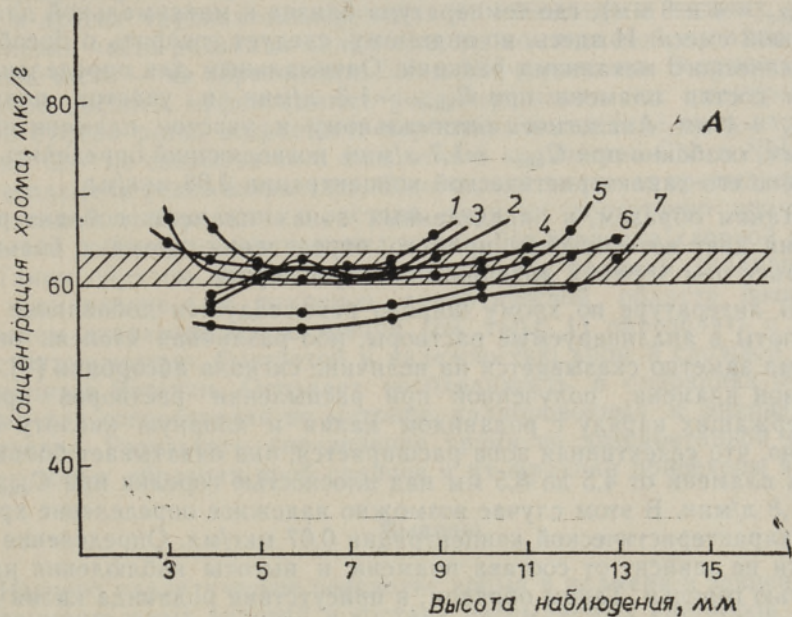


Рис. 5. Найденные концентрации хрома в растворе аргиллита (А) и карта селективных зон (Б) в пламени ацетилен—воздух в присутствии 0,4% роданида калия и 0,3% хлорной кислоты.

пламени (от 4 до 11 мм). Это связано, по-видимому, со сменой механизма атомизации частиц аргиллита в пламени. При $C_{\text{ацет}} = 1,2$ и $1,6$ л/мин преобладает радикальный механизм атомизации и добавка роданида калия оказывает эффект по всей высоте внутреннего конуса пламени от 4 до 8 мм. При $C_{\text{ацет}}$ от $1,3$ до $1,5$ л/мин его добавка эффективна лишь в середине зоны внутреннего конуса и во вторичной реакционной зоне ($h_{\text{набл}} = 4$ и 8 мм), где температура близка к максимальной для данной газовой смеси. И здесь, по-видимому, следует говорить о преобладании термического механизма реакции. Оптимальным для определения является состав пламени при $C_{\text{ацет}} = 1,3$ л/мин и участок пламени на $h_{\text{набл}} = 4$ мм. Аналогичен оптимальному и участок пламени на высоте 11 мм, особенно при $C_{\text{ацет}} = 1,7$ л/мин, позволяющий определять хром на уровне его характеристической концентрации $0,08$ мкг/мл.

Таким образом, в определенных зонах пламени добавка роданида калия дает возможность прямого определения хрома с большей точностью, чем добавка додециламингидрохлорида.

В литературе по хрому широко рекомендуется добавление хлорной кислоты в анализируемые растворы, ибо различная степень окисления хрома заметно сказывается на величине сигнала абсорбции [15]. Из карты зон пламени, полученной при распылении растворов аргиллита, содержащих наряду с роданидом калия и хлорную кислоту (рис. 5), видно, что селективная зона расширяется, она охватывает большой участок пламени от $4,5$ до $8,5$ мм над плоскостью горелки при $C_{\text{ацет}}$ от $1,2$ до $1,8$ л/мин. В этом случае возможно надежное определение хрома при его характеристической концентрации $0,07$ мкг/мл. Определение практически не зависит от состава пламени и высоты наблюдения над плоскостью горелки. Таким образом, в присутствии роданида калия хлорная кислота воздействует не только на чувствительность определения хрома,

Таблица 1

Инструментальные условия, селективные для определения хрома в аргиллитах в присутствии добавок ($C_{\text{возд}} = 7$ л/мин)

Добавка	Характеристическая концентрация хрома, мкг/мл	Расход ацетилена, л/мин	Высота наблюдения, мм
Додециламингидрохлорид	0,07	1,7	9
	0,08	1,7	11
Роданид калия	0,07	1,6	5
	0,08	1,5	2
	0,08	1,6	7
		1,7	11
		1,5	8
		1,3	4
	0,3	1,2	8
Роданид калия + хлорная кислота	0,07	1,6	4—5
	0,08	1,6	7
	0,08	1,7	11
	0,10	1,5	8
	0,20	1,35	7
	0,3	1,20	8

Таблица 2

Концентрации (C) хрома в образцах проб сланцев и их фракций, определенные методом атомно-абсорбционной спектроскопии

Проба	C, мкг/г
Диктионемовый сланец *	64
Кукерсит	38
Органическая фракция диктионемового сланца	67
Зола сжигания органической фракции	196
Зола сжигания диктионемового сланца	77
Летучая зола сжигания диктионемового сланца	170

* Нейтронно-активационным анализом определено 65 мкг/г.

но и на селективность. Это происходит, по-видимому, вследствие того, что хлорная кислота способствует окислению хрома до более летучих оксидов, и испарение аэрозольных частиц преобладает над восстановлением. Присутствие же хрома в более низкой степени окисления способствует преждевременному восстановлению до нелетучих продуктов еще в твердых аэрозольных частицах. Кроме того, при наличии в аэрозоле Cr^{3+} и других трудноатомизирующихся элементов в низших степенях окисления часть роданида калия идет на комплексообразование с ними и лишь часть — на образование CN- и NH-радикалов. В присутствии же хлорной кислоты эффективность роданида калия как спектроскопического буфера резко возрастает, вероятно, вследствие того, что хром в форме Cr^{6+} не связывается с ним, отчего количество CN- и NH-радикалов в пламени резко возрастает. Однако, как видно из предыдущего, при тщательном выборе зоны и состава пламени достаточно применять в качестве добавки только роданид калия, без введения хлорной кислоты.

Таким образом, тщательное изучение зон пламени, создание карты зон и выявление с ее помощью аналитической области позволяет в широком диапазоне концентраций (см. табл. 1) определять с хорошей чувствительностью, быстротой и надежностью хром в сложной матрице аргиллитов Эстонии. Отпадает необходимость в операциях отделения хрома или согласования по матрице калибровочных и анализируемых растворов. Результаты определения хрома по разработанной методике в некоторых образцах проб сланцев и их фракций приведены в табл. 2.

Выводы

1. Изучено аналитическое поведение хрома в пламени в зависимости от инструментальных условий и состава распыляемых растворов аргиллитов.
2. Создана карта зон пламени в целях выявления селективной области определения хрома в аргиллитах Эстонии.
3. Предложена экспресс-методика определения хрома в аргиллитах Эстонии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рчеулишвили А. Н. Атомно-абсорбционная спектрометрия с графитовой печью с отделением определяемого элемента методом испарения. — Ж. анал. хим., 1981, 36, вып. 10, 1889—1894.
2. Cresser, M. S. Literature interpolation: a possible source of error in flame atomic absorption spectrometry. — Lab. Practice, 1977, 26, N 3, 171—173.
3. Green, H. C. Effect of valency state on the determination of chromium in perchloric acid media by atomic-absorption spectrometry. — Analyst, 1975, 100, 640—647.
4. Marks, J. Y., Welcher, G. G. Interelement interferences in atomic absorption analyses with the nitrous oxide—acetylene flame. — Anal. Chem., 1970, 42, N 9, 1033—1040.
5. Belcher, R., Bogdanski, S. L., Henden, E., Townshend, A. Elimination of interferences in determination of arsenic and antimony by hybride generation using molecular emission cavity analysis (MECA). — Analyst, 1975, 100, 522—530.
6. Ottaway, I. M., Coker, D. T., Singleton, B. Determination of chromium in steel by atomic-absorption spectrometry with an air—acetylene flame. — Talanta, 1973, 20, 927—936.
7. Yanagisawa, M., Suzuki, M., Takeuchi, T. Cationic interferences in the atomic absorption spectrophotometry of chromium. — Anal. Chim. Acta, 1970, 52, 386—393.
8. Hurlbut, J. A., Chriswell, C. D. Suppression of interferences by sodium sulfate in trace chromium analyses by atomic absorption spectrometry. — Anal. Chem., 1971, 43, 465—474.

9. *Purushottam, A., Naidu, P. P., Lal, S. S.* Determination of molybdenum by atomic-absorption spectrometry. — *Talanta*, 1972, **19**, N 10, 1193—1198.
10. *Kodama, M., Shimizu, S., Sato, M., Tominaga, T.* Atomic absorption spectrophotometry of chromium using enhancing effect of sodium dodecylsulfate. — *Anal. Lett.*, 1977, **10**, 591—597.
11. *Прайс В.* Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. М., 1976.
12. *Клаос Е. Г., Одинец В. М.* Способ атомно-абсорбционного определения Мо в аргиллитах. — *Открытия, изобретения*, 1985, № 6, авт. свид. СССР 1140015.
13. *Kirchbright, G. F., West, T. S.* The application of separated flames in analytical flame spectroscopy. — *Appl. Optics*, 1968, **7**, N 7, 1305—1311.
14. *Хавезов И., Цалев Д.* Атомно-абсорбционный анализ. Л., 1983.
15. *Пелекис Л., Пелекис З., Тауре И., Киррет О., Раявее Э.* Инструментальный нейтронно-активационный анализ диктионемового сланца Маардуского месторождения. — *Изв. АН ЭССР. Хим.*, 1985, **34**, № 3, 161—163.

*Институт химии
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию
18/III 1986

Jelena KLAOS, V. ODINETS

ARGILLIITIDES LEIDUVA KROOMI AATOMIABSORPTSIOONSPEKTROSKOOPILISE MAÄRAMISE MÕNINGATEST ASPEKTIDEST

Eesti argilliitides leiduva kroomi põhjal on välja töötatud mittestandardised meetodid mikroelementide analüüsimiseks aatomiabsorptsioonspektroskoopia abil. On koostatud leegis esinevate selektiivtsoonide kaart keemiliste lisandite puhul, näidatud kaaliumrodaniidi efektiivset kasutamist spektroskoopilise puhvrina ja esitatud kiirmeetod kroomi määramiseks argilliitides.

Jelena KLAOS, V. ODINETS

SOME ASPECTS OF ATOMIC ABSORPTION SPECTROSCOPIC DETERMINATION OF CHROMIUM IN ARGILLITES

The direct, nonstandard methods of analyzing microelements by atomic absorption spectroscopy have been worked out on an example of chromium found in Estonian argillites. A map of selective zones in the flame in the presence of chemical admixtures has been designed. The efficiency of potassium rhodanide as a spectroscopic buffer has been estimated. An express method for determining chromium in argillites has been suggested.