

*Елена КЛАОС-ХАЧАТУРЯН, Резт ТАЛЬКОП,
В. ОДИНЕЦ*

ПОДГОТОВКА ПРОБ АРГИЛЛИТОВ ДЛЯ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО АНАЛИЗА

(Представил О. Эйзен)

Наиболее трудная проблема при анализе аргиллитов — разработка методики быстрой подготовки проб так, чтобы в растворе оставались все элементы, подлежащие определению. Полное разрушение структуры силикатов и высвобождение катионов может быть достигнуто в результате взаимодействия пробы с кислотами или ее сплавления со щелочными плавнями.

В настоящей работе проведено сравнительное изучение двух способов вскрытия проб аргиллитов и их обогащенных фракций: кислотного разложения и разложения путем сплавления с метаборатом лития. Цель работы — изучение зависимости конечных результатов анализа от способа разложения пробы и выбор наиболее экспрессной, точной и безвредной методики перевода твердых проб в растворы.

Экспериментальная часть

Подготовка проб к атомно-абсорбционному анализу способом кислотного разложения производилась следующим образом. Навеску пробы, 0,5—1,0 г, помещали в платиновую чашку, приливали 10—20 см³ фтористоводородной кислоты, 7—10 см³ хлорной кислоты, 3—6 см³ азотной кислоты и нагревали до выделения паров хлорной кислоты. Применялись концентрированные кислоты марки не ниже х. ч.

Чашку охлаждали, стенки чашки обмывали бидистиллированной водой и снова нагревали до выделения паров хлорной кислоты. Еще раз добавляли воду и нагревали до полного удаления хлорной кислоты. К остатку приливали 20 см³ концентрированной соляной кислоты, 20 см³ воды и нагревали до растворения осадка. Раствор охлаждали, перенесли в мерную колбу на 100 см³, разбавляли водой до метки и перемешивали.

Для сплавления с метаборатом лития [1] навеску с исходным материалом (0,5—1,0 г), истертым до крупности $d=0,074$ мм и обожженным при температуре 500 °С, помещали в платиновую чашку и перемешивали с метаборатом лития (2,5—5,0 г), истертым до крупности $d=0,074$ мм. Чашку ставили на 4—6 мин в печь (t 900 °С). Затем ее, еще не совсем остывшую, опускали в полиэтиленовый стакан и заливали горячей соляной кислотой (0,9 М). В стакан тотчас же помещали магнитную мешалку и перемешивали до полного растворения плава (15—30 мин). После охлаждения раствор переводили в мерную колбу (емкость 50—100 см³), стакан и чашку несколько раз обмывали теплым раствором соляной кислоты (0,9 М). Испытуемый охлажденный раствор разбавляли до метки соляной кислотой (0,9 М) и перемешивали.

Инструментальные условия

Параметры прибора	Mo	Co	Ni	Cu	V
Длина волны, нм	313,3	240,7	232,0	324,8	318,3
Ширина щели, нм	0,4	0,4	0,4	0,8	0,4
Горелка	Воздушно-ацетиленовая				N ₂ O ацетилен
Высота наблюдения, см	0,6	0,8	0,7	0,5	0,7
Расход воздуха, л/мин	4,5	4,5	4,5	4,5	—
Расход ацетилена, л/мин	1,6	1,0	1,0	0,8	4,2
Расход закиси азота, л/мин	—	—	—	—	5,0
Ток лампы, мА	24	12	8	4	28

В растворах, подготовленных вышеописанными способами, измеряли величину атомного поглощения резонансного излучения нейтральными атомами определяемого элемента на «Pye Unicam SP-1900». Условия определения рассматриваемых элементов приведены в табл. 1. Учет фона производили с помощью дейтериевого корректора фона «SP-1960». Правильность полученных результатов проверяли рентгено-флуоресцентным методом и методом «введено-найдено». Рентгено-флуоресцентный анализ провел Р. Я. Юга.

Результаты и обсуждение

Наиболее полное разложение большинства фракций аргиллитов с фтористоводородной кислотой обусловлено образованием легколетучих соединений кремния, что приводит к разрушению структуры образца. Для удаления избытка фтористоводородной кислоты, который не только мешает проведению анализа, но и оказывает значительное влияние на поглощение элементов, при обработке пробы используют ее в сочетании с кислородсодержащими кислотами, чаще с серной кислотой.

Однако из-за значительного процента в аргиллитах железа, алюминия, свинца, дегидратированные сульфаты которых растворяются с большим трудом, считают целесообразной замену серной кислоты на хлорную [2].

Соли хлорной кислоты, кроме солей калия, рубидия и цезия, легко растворимы в воде. Избыток хлорной кислоты при выпаривании удаляется легче, чем избыток серной, к тому же потери за счет разбрызгивания меньше. Из табл. 2 видно, что использование хлорной кислоты дает существенный выигрыш во времени при разложении аргиллитов. Заметно также некоторое систематическое уменьшение количества молибдена при применении серной кислоты, что, по-видимому, связано с различной химической формой молибдена в сернокислых и хлорнокислых растворах, обладающих различной способностью поглощать. Именно использование калибровочного графика, не учитывающего состояние молибдена в растворах, вводимых в пламя, и приводит к систематической ошибке.

Удаление избытка кремния и введение в процессе разложения в анализируемую пробу веществ, оказывающих минимальное влияние на аналитический сигнал, обуславливает преимущества кислотного способа разложения проб при определении нелетучих микрокомпонентов аргиллитов. Однако, на наш взгляд, существует недостаток, который становится особенно заметным при массовых анализах: это образование весьма токсичных газообразных соединений. SiF₄, GeF₄, AsF₅, SeF₆, TeF₆

Таблица 2

Результаты применения различных кислот для удаления флюоридиона

Номер пробы	Время разложения, ч		Найденные содержания Мо, мкг/г	
	H ₂ SO ₄	HClO ₄	H ₂ SO ₄	HClO ₄
I	18	4	96	101
II	20	3	90	95
III	18	6	370	390
IV	24	6	402	430
V	48	5	100	112

Таблица 3

Сравнительные данные определения Мо в аргиллитах

Метод определения	Способ перевода твердых проб в раствор	Найденные содержания Мо, мкг/мл	
		проба I	проба II
Атомно-абсорбционный	кислотный	432±10	100±4
	сплавнение с метаборатом лития	1100±12	300±5
Рентгено-флюоресцентный	прямой из твердых проб	433±5	85±2

появляются при разложении аргиллитов в количествах, превышающих их предельно допустимые концентрации (ПДК) в воздухе [3]. В связи с этим рассмотрена возможность замены кислотного способа перевода проб в раствор способом сплавления с метаборатом лития. Метод сплавления с метаборатом лития для разложения силикатных горных пород и других геологических материалов в последнее время получает все большее распространение [4]. Описано и применение этого метода для определения породообразующих элементов [1].

Нами изучена возможность применения указанного способа разложения проб для определения микрокомпонентов аргиллитов, в частности Мо, V, Co, Ni, Cu. Для этого необходимо определять микрограммовые количества элементов на фоне большого избытка соединений кремния и метабората лития. По данным табл. 3 видно систематическое завышение результатов анализа при переводе твердых проб в растворы сплавления с метаборатом лития.

Анализ (сканирование длины волны, сравнение градуировочных графиков, построенных по стандартным растворам и по растворам пробы с добавками), показал отсутствие селективных спектральных помех и наличие химических. Однако в некоторых пробах, несмотря на отсутствие химических помех, что вытекает из параллельности калибровочных графиков и графиков метода добавок, результаты анализа оказались завышенными.

Введение в калибровочные растворы в соответствующих концентрациях метабората лития и окиси кремния, обычно удаляемого при кислотном разложении, привело к совпадению результатов рентгено-флюоресцентного и атомно-абсорбционного анализов. Отсюда можно сделать

Сравнительные данные о влиянии способа разложения проб аргиллитов на определение микрокомпонентов

Способ разложения твердых проб	Метод определения концентрации	Учет неселективных помех	Найденные содержания, мкг/г				
			Mo	V	Cu	Ni	Co
Смесью кислот	по калибровочному графику	без учета	430	790	108	148	30
		с учетом	450	820	100	150	22
	по методу добавок	без учета	614	820	100	150	22
Сплавление с LiBO_2	по калибровочному графику	без учета	800	780	105	180	85
		с учетом	433	800	100	150	23
	по методу добавок	без учета	1100	800	115	200	90

вывод о наличии неселективных помех, обусловленных молекулярным поглощением света, а также рассеянием и поглощением света неиспарившимися частицами солей, которые лишь частично устраняет дейтериевый корректор фона. Его применение эффективно в интервале длин волн 200,0—350,0 нм (в этот интервал входят длины волн рассматриваемых нами элементов), в котором дейтериевая лампа дает излучение, пригодное для коррекции фона. Однако в ряде работ [5-8] сообщается о возможных систематических ошибках при использовании дейтериевого корректора фона.

Для проверки наличия неселективного поглощения при анализе проб аргиллитов был оценен вклад рассеяния в величину измеряемого поглощения путем измерения интенсивности линий 311,2 нм для молибдена и 239,3 нм для кобальта, расположенных вблизи их аналитических линий. По данным табл. 4 видно, что при определении молибдена и кобальта имеет место неселективное поглощение, почти в 3 раза превышающее результаты анализа. При определении ванадия (пламя закись азота — ацетилен) гораздо больше снижается уровень неселективных помех, чем при определении других рассматриваемых элементов. Помехи других элементов легко устранить путем многократного разбавления проб. Для никеля и меди не удалось провести учет неселективного поглощения из-за сильных шумов на нерезонансных линиях 231,4 и 321,1 нм. И в этом случае помогало разбавление проб не менее чем в 20 раз. Таким образом, полученные нами данные подтверждают мнение [5], что применение дейтериевого корректора фона в ряде случаев может привести к искаженным результатам.

Для получения не искаженных помехами результатов следует разбавлять пробы или же, когда этого не позволяет чувствительность методики, например, при определении кобальта, применять метод добавок, одновременно учитывая неселективное поглощение по нерезонансной линии, отличающейся от резонансной не более чем на 5 нм. Пробы пиритной фракции аргиллитов целесообразно переводить в раствор способом кислотного разложения, ибо избыток железа при высоких температурах имеет тенденцию сплавляться с платиной тигля.

Выводы

1. Проведено сравнительное изучение способов (кислотного разложения и сплавления с метаборатом лития) подготовки проб аргиллитов к атомно-абсорбционному определению Mo, V, Co, Ni и Cu.
2. Выяснено, что способ сплавления проб с метаборатом лития более удобный, экспрессный и менее токсичный.
3. Установлено, что имеет место сильное влияние неселективных помех на определение микрокомпонентов, рассмотрены способы устранения этих помех.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воронкова М. А., Буткина Г. А., Пятова В. Н., Степанова Н. А., Воробьев В. С., Костюкова Л. М. Использование метода сплавления с метаборатом лития в атомно-абсорбционном анализе. — В сб.: Методы химического анализа минерального сырья. М., 1977, в. 15, 89—95.
2. Щербаков В. И., Карякин А. В., Банных Л. Н., Лебедев В. И. Подготовка некоторых природных объектов для пламенного атомно-абсорбционного и эмиссионного спектрального анализа. — Заводская лабор., 1977, № 8, 957—959.
3. Лазарев Н. В. Химически вредные вещества в промышленности. М., 1951, ч. 2, 36, 253.
4. Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов. М., 1979, 168.
5. Massmann, H. Entwicklungsstand der Atomabsorptionsspektrometrie. — Angew. Chem., 1974, B. 86, 542.
6. Höhn, R., Jackwerth, E. Nicht kompensierbarer Untergrund als systematischer Fehler bei der Atomabsorptionsspektrometrie. — Anal. Chim. Acta, 1976, B. 85, 407.
7. Cücer, S., Massmann, H., El Bohary, Z. Zur Untergrundmessung in der Atomabsorptionsspektrometrie. — Chim. Acta Turc., 1976, B. 4, 1.
8. Рчеулишвили А. Н. Атомно-абсорбционная спектрометрия с графитовой печью, с отделением определяемого элемента методом испарения. — ЖАХ, 1981, 36, вып. 10, 1889—1894.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
13/IV 1982

Jelena KLAOS-HATSATURIAN, Reet TALKOP, V. ODINETS

ARGILLIIDIPROOVIDE ETTEVALMISTAMINE AATOMIABSORPTSIOON-ANALÜÜSIKS

Artiklis on võrreldud argilliidiproovide aatomiabsorptsioonanalüüsiks ettevalmistamise meetodeid. Kõige kiirem ja vähima toksilisusega on proovide sulatamine liitiummetaboraadiga. On kindlaks tehtud mitteselektiivsete mõjude esinemine mikrokomponentide määramisel ja vaadeldud nende kõrvaldamise teid.

Yelena KLAOS-KHATCHATURYAN, Reet TALKOP, V. ODINETS

PREPARATION OF ARGILLITE SAMPLES FOR ATOMIC ABSORPTION ANALYSIS

A comparison was carried out of the methods of decomposition of argillite samples and their concentrated fractions for the determination of Mo, V, Co, Ni and Cu by the atomic absorption methods. By the acid method, toxic gaseous SiF_4 , GeF_4 , AsF_5 and SeF_6 are formed in concentrations higher than their maximum permissible concentration in the air. The possibility of replacing the acid decomposition by the method of melting with lithium borate was under consideration. By the analysis of argillites introduced into the solution by melting with LiBO_2 , systematic errors due to nonselective noise were detected. It was found that the use of a deuterium background corrector, especially in the case of Mo and Co, leads to faulty results. A method for eliminating nonselective absorption has been suggested.