

К. КОРНЫШЕВА, Илле ИОХАННЕС, В. АХЕЛИК

ЭЛИМИНИРОВАНИЕ ФОНА ПРИ ПЛАМЕННОФОТОМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ КАЛЬЦИЯ В СИЛИКАТАХ

(Представил О. Киррет)

Для определения кальция в силикатных породах широкое применение нашел метод комплексонометрического титрования. Однако в аргиллитах содержание кальция, как правило, ниже порога чувствительности этого метода (0,5%) [1]. Известно, что чувствительным и производительным является метод фотометрии пламени [2, 3], но при его применении на излучение кальция частично накладывается излучение натрия и калия. Их влияние устраняют либо сильным разбавлением проб, либо добавлением в калибровочный раствор соответствующего количества щелочных металлов. Особенно нежелательно присутствие в растворе алюминия, кремния, титана и других оксисоединений, которые при испарении образуют труднолетучие соединения типа CaAl_2O_4 , CaTiO_3 [4], в результате чего интенсивность излучения кальция значительно подавляется. При определении кальция в каолине и углях было предложено предварительное удаление мешающих катионов в виде их гидроокисей или выделение кальция в виде оксалата [2]. Более же перспективным является прибавление «освобождающих» агентов, препятствующих образованию труднолетучих соединений. Известно [5], что помехи значительно снижаются, а часто полностью исчезают в присутствии лантана или стронция. Но поскольку стронций создает большой непрерывный фон, его применение при работе на пламенном фотометре отпадает. В рамках данной работы изучалась возможность прямого определения кальция в пробах аргиллитов с добавлением хлорида лантана.

Экспериментальная часть

Работу проводили на пламенном фотометре FLAPHO-4, используя два типа пламени: воздух—пропан-бутан и воздух—ацетилен. Длина волны интерференционного светофильтра 621 ± 3 нм. Расход воздуха $270 \text{ дм}^3/\text{ч}$, пропана-бутана $20\text{—}21 \text{ дм}^3/\text{ч}$ и ацетилена $60 \text{ дм}^3/\text{ч}$. Интенсивность излучения измеряли в случае ацетилена при средних степенях усиления сигнала — 5—6, а в случае пропан-бутана — при максимальном усилении — 10, т.е. при чувствительности в 16—32 раза более высокой. Запасные растворы с концентрацией 0,100 М готовили из карбоната кальция марки «хч», металлического алюминия и хлорида лантана и разбавляли до требуемой концентрации непосредственно перед применением.

В качестве исследуемых материалов были взяты две пробы диктioneмowego сланца (А и В) и стандартный образец состава № 386 (С) (табл. 1). Пробы разлагали смесью азотной и фтористоводород-

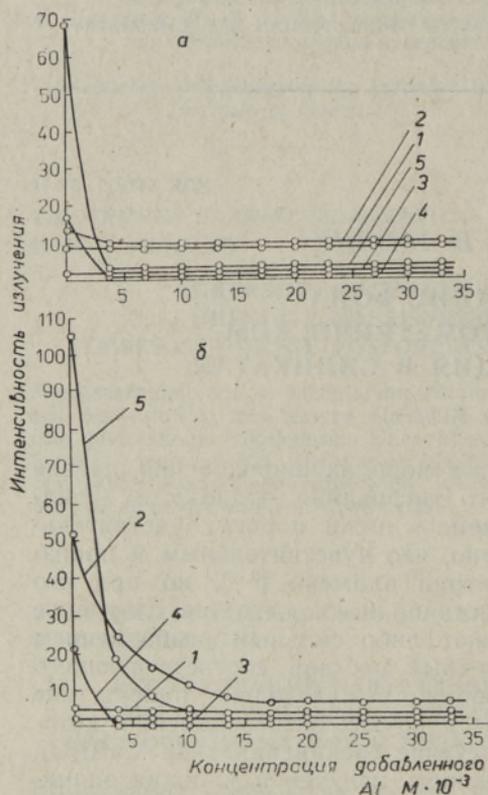


Рис. 1. Влияние добавок хлорида алюминия на интенсивность излучения кальция в пламени воздух—пропан-бутан (а) и воздух—ацетилен (б) в пробах А, В и С (кривые 1, 2 и 3) и в стандартных растворах, содержащих окиси кальция 3,3 мг/дм³ (кривая 4) и 16,7 мг/дм³ (кривая 5).

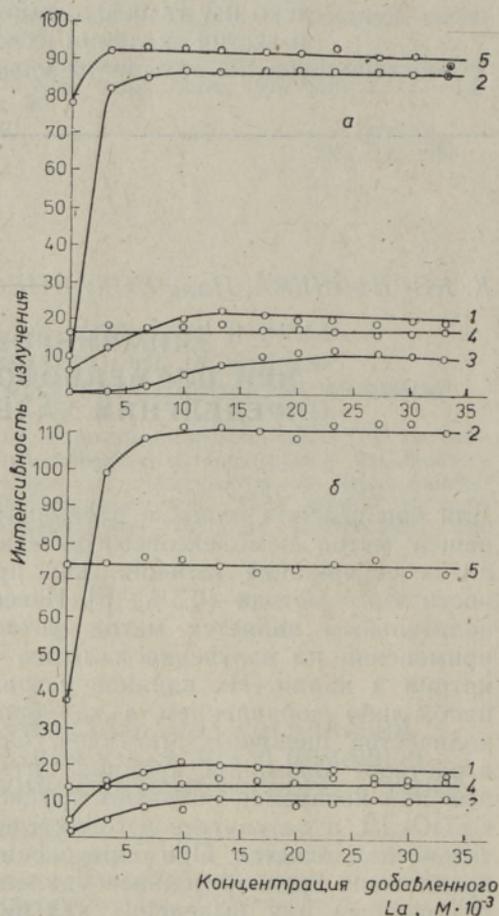


Рис. 2. Влияние добавок хлорида лантана на интенсивность излучения кальция. Обозначения см. в подписи к рис. 1.

ной кислот, трехкратно выпаривали и затем растворяли добавлением 5 см³ 1 М хлористоводородной кислоты и 5 см³ 5%-ной борной кислоты. В полученных таким образом растворах А, В и С концентрация основных мешающих элементов, соответственно, такова: алюминия, в мг/дм³ — 161, 114 и 827 или в 10⁻³·М — 5,97; 4,22 и 30,6; натрия, в мг/дм³ — 7,5 и 3 или в 10⁻³·М — 0,3; 0,2 и 0,1; калия; в мг/дм³ — 176, 95 и 3,7 или в 10⁻³·М — 4,5; 2,4 и 0,1. Исследовали влияние добавок алюминия, лантана и щелочных металлов на интенсивность излучения кальция в приведенных выше растворах и в стандартных растворах, содержащих 10 и 50 мг/дм³ окиси кальция.

Для выяснения влияния алюминия и лантана к исследуемым растворам объемом 1,00 см³ прибавляли 0,00—2,00 см³ 0,05 М раствора хлорида алюминия или хлорида лантана и доводили бидистиллированной водой объем до 3,00 см³. Для выяснения влияния натрия и калия к 1,00 см³ бидистиллированной воды и к 1,00 см³ раствора, содержащего 10 мг/дм³ окиси кальция, прибавляли 0—2,00 см³ 0,005 М растворов хлорида натрия, хлорида калия или раствора, содержащего 0,005 М обоих хлоридов, и доводили бидистиллированной водой объем до 3,00 см³.

Результаты и обсуждение

Добавка хлорида алюминия (рис. 1) оказывает гасящее влияние на излучение кальция и в случае анализа аргиллитов, причем более значительное при низкотемпературном пламени пропан-бутана ($\sim 2200^\circ\text{K}$), чем при более высокотемпературном пламени ацетилена ($\sim 2450^\circ$). При использовании обоих типов пламени повышение концентрации алюминия резко снижает интенсивность излучения кальция до определенного предела, который остается неизменным при дальнейшем повышении концентрации добавки. В случае проб А и С, где содержание алюминия и так высокое, а содержание кальция не превышает 1%, излучение последнего полностью подавлено уже самим алюминием проб.

Добавка хлорида лантана (рис. 2) значительно повышает интенсивность излучения кальция во всех содержащих алюминий растворах до определенного предела, который не меняется при дальнейшем повышении концентрации добавки. Также не влияет добавка лантана на интенсивность излучения кальция в стандартных растворах, не содержащих алюминия. При этом освобождающее действие лантана проявляется значительно эффективнее в ацетиленовом пламени, так как интенсивность излучения кальция в содержащем алюминий растворе В (кривая 2) в пропан-бутановом пламени почти совпадает с интенсивностью излучения кальция в растворе, содержащем 50 мг/дм^3 окиси кальция (кривая 5), а в ацетиленовом пламени превышает ее в полтора раза.

Добавка калия и натрия (рис. 3) сопровождается значительным наложением излучения этих элементов на интенсивность излучения кальция в обоих типах пламени. В ацетиленовом пламени, в котором интенсивность излучения самого кальция сильнее, влияние натрия и калия сказывается гораздо слабее, чем в пропан-бутановом пламени. Например, 8,5% окиси калия в исходной пробе А (табл. 1) увеличивает содержание окиси кальция в ацетиленовом пламени на 0,16% и в пропан-бутановом пламени — на 0,5%. Действие натрия на кальций проявляется еще сильнее, но так как в исследуемых пробах аргиллитов его содержание не превышает десятых долей процента, помехи натрия в данном случае ничтожны.

Устранение влияния калия (и натрия) предлагаемым в [3] способом разбавления исходных растворов в случае аргиллитов не применимо из-за низкого содержания в них кальция. Добавление в стандартный раствор соответствующего каждой пробе количества щелочных металлов не подходит при анализе больших серий проб.

Таблица 1

Состав минеральной части исследуемых материалов, %

Проба	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ общ.	FeS ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	SO ₃	Потеря при прокаливании
А	50,97	12,19	6,97	1,50	0,43*	0,93	8,5	0,4	0,89	1,98	22,59
В	57,93	8,60	7,96	7,28	3,20*	1,51	4,6	0,3	0,44	1,29	15,16
С	33,90	62,30	1,31	—	0,60	0,30	0,18	0,3	1,41	0,0	0,0

* Содержание CaO определено комплексонометрическим и рентгенофлуоресцентным методами.

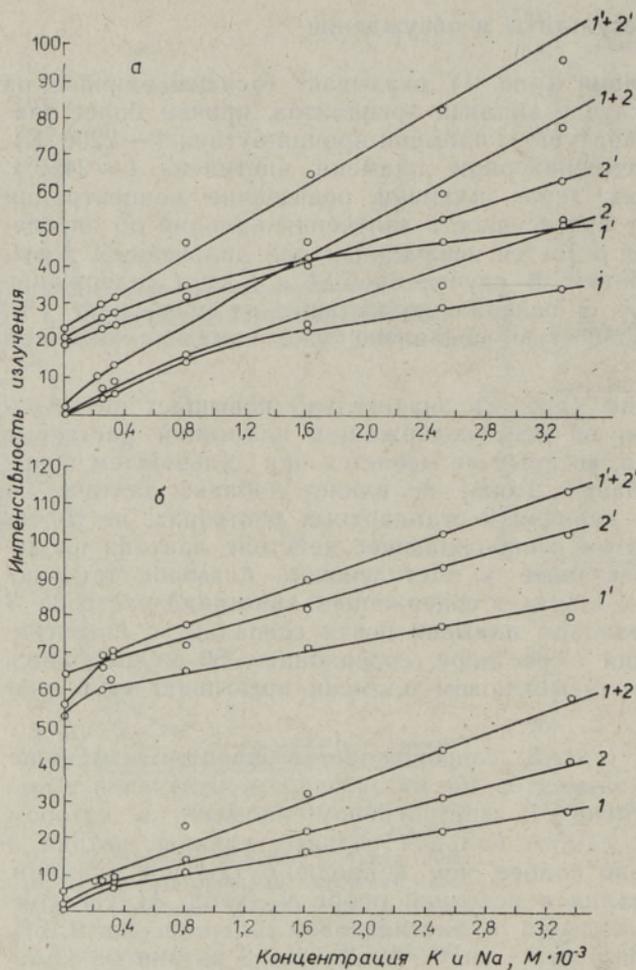


Рис. 3. Влияние добавок хлорида калия (кривые 1 и 1'), хлорида натрия (кривые 2 и 2') и их суммы (кривые 1+2 и 1'+2') на интенсивность излучения кальция в бидистиллированной воде (кривые 1, 2 и 1+2) и в растворе, содержащем 3,3 мг/дм³ окиси кальция (кривые 1', 2' и 1'+2'), в пламени воздух—пропан-бутан (а) и воздух—ацетилен (б).

Элиминирование влияния фона. На основании приведенных выше результатов можно предложить определение содержания кальция в аргиллитах пламеннофотометрическим методом по разнице интенсивности излучения кальция после его освобождения добавкой лантана и интенсивности излучения фона после полного подавления излучения кальция добавкой алюминия.

По этому принципу были построены нами стандартные графики интенсивности излучения кальция с добавками растворов А, В (раз-

Таблица 2

Сравнительные данные определения содержания кальция, %

Метод определения	Проба		
	А	В	С
Комплексометрический	ниже 0,5	3,20	0,67—0,70
Рентгенофлуоресцентный	0,43	3,20	0,60*
Пламеннофотометрический:			
воздух—пропан-бутан	0,43±0,02	3,20±0,13	0,30±0,01
воздух—ацетилен	0,43±0,01	3,20±0,11	0,30±0,01

* Содержание кальция по паспорту стандартного образца № 386.

бавленного бидистиллированной водой 1:5) и *C*. Для этого разложили 0,25 г пробы и перелили раствор в колбу на 100 см³. К аликвотам по 1,00 см³ прибавили 1,00 см³ 0,05 М раствора хлорида лантана или хлорида алюминия и по 0—2,00 см³ стандартного раствора кальция, содержащего 10 мг/дм³ окиси кальция, и довели бидистиллированной водой объем до 4,00 см³. Сравнительные данные определения содержания кальция по графикам, полученные по разности интенсивности излучения кальция в присутствии добавок лантана, алюминия и другими методами, приведены в табл. 2.

При обоих типах пламени наклоны графиков растворов *A* ($C_{La}/C_{Al}=8,4$ моль/моль) и *B* ($C_{La}/C_{Al}=60$ моль/моль) с добавками практически совпали с наклоном графика кальция стандартного раствора без добавки. Рассчитанные по этим графикам содержания окиси кальция для проб *A* и *B* совпадают с результатами определения содержания кальция рентгенофлуоресцентным методом в Центральной лаборатории Ленинградского производственно-геологического объединения «Севапгеология» (табл. 2). Для пробы *C* ($C_{La}/C_{Al}=1,6$ моль/моль) наклон графика намного больше, а содержание окиси кальция, рассчитанное по этому графику, сильно занижено. Для более полного освобождения кальция от влияния алюминия потребовались бы повышенные добавки лантана, что ограничено усилением фона из-за содержания в самом хлориде лантана примеси кальция. Следовательно, пламеннофотометрический метод прямого определения содержания окиси кальция не универсален, но применим для проб, содержащих окиси алюминия на уровне их содержания в аргиллитах (10—15%). Относительное среднеквадратичное отклонение в процентах, рассчитанное по результатам 15-кратного анализа [6] пробы *B* для пламени воздух—пропан-бутан, составляет 4,0% и для пламени воздух—ацетилен — 3,3%, а пределы обнаружения (двукратный фон) составляют 0,20 и 0,25 мг/дм³ окиси кальция соответственно.

Выводы

1. Интенсивность излучения кальция в силикатах при определении на пламенном фотометре сильно подавляется содержащимся в пробах алюминием и завьшается частичным наложением интенсивности излучения натрия и калия.
2. Для элиминирования влияния фона предлагается определять содержание окиси кальция в силикатах по разнице интенсивности излучения аликвотных частей раствора с добавкой хлорида лантана, освобождающего кальций от влияния алюминия, и интенсивности излучения кальция с добавкой хлорида алюминия, полностью подавляющего излучение кальция.

ЛИТЕРАТУРА

1. Унифицированные методы анализа силикатных горных пород с применением комплексонометрии. М., 1979, 24.
2. Полуэктов Н. С. Методы анализа по фотометрии пламени. М., 1967, 239.
3. Фрумина Н. С., Кручкова Е. С., Муштакова С. П. Аналитическая химия кальция. М., 1974, 141.
4. Савельева А. Н., Слабоденюк И. В. Пламеннофотометрическое определение кальция в продуктах с высоким содержанием железа и алюминия. — Заводск. лаборатория, 1969, 35, № 8, 1017—1018.
5. Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. М., 1976, 311.
6. Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов. (Под ред. Г. В. Остроумова.) М., 1979, 58.

K. KORNŌSEVA, Ille JŌHANNES, V. AHELİK

**FOONI MŌJU ELIMINEERIMINE KALTSIUMI
LEEFOTOMEETRILISEL MÄÄRAMISEL SILIKAATIDES**

On uuritud kaltsiumi määramist silikaatides leefotomeetri FLAPHO-4 abil nii atsetüleenil kui ka propaani ja butaani segu kasutamisel põleva gaasina ning kindlaks tehtud, et otse silikaatidest määramisel liitub kaltsiumi leegi kiirguse intensiivsusele osa naatriumi ja kaaliumi kiirgusest ning kaltsiumi enda kiirgus on peaaegu täielikult kustutatud mittelenduva kaltsiumalumiinaadi tekkimise tõttu. Kaltsiumisisalduse leidmiseks on soovitatud lahutada kaltsiumi kiirguse intensiivsusest, mis saadakse pärast kaltsiumi vabastamist alumiiniumist lantaankloriidi lisamisel, fooni kiirguse intensiivsus, mis saadakse proovile alumiiniumkloriidi lisamisel. Meetodi suhteline keskmine ruutviga on atsetüleenil puhul 3,3% ning propaani ja butaani segu puhul 4,0%, määramise alumine piir vastavalt 0,20 ja 0,25 mg/dm³.

K. KORNY SHEVA, Ille JOHANNES, V. AHELİK

**ELIMINATION OF THE BACKGROUND EFFECT
BY FLAME PHOTOMETRIC DETERMINATION
OF CALCIUM IN SILICATES**

A study was made of calcium determination in silicates by a FLAPHO-4 flame photometer, acetylene and propane-butane serving as combustible gases.

It was established that by a direct determination of calcium in silicates, a part of the intensity of the sodium and potassium flame irradiation joins the calcium flame irradiation, the latter being almost completely suppressed due to the formation of non-volatile calcium aluminate.

In order to calculate the calcium content it is recommended that the intensity of the background irradiation obtained by addition of aluminium chloride to the sample should be subtracted from the calcium flame irradiation obtained after freeing calcium from aluminium by an addition of lanthane chloride. The relative mean square error of the method is 3.3% for acetylene and 4.0% for propane-butane, the lower limit of detection being 0.20 and 0.25 mg/dm³, respectively.