

Spektrochemické stanovenie chrómu v silikátoch za použitia presypových elektród

E. PLŠKO, M. HERKELOVÁ

*Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied,
Bratislava*

Opisuje sa rýchla a presná metóda spektrografického stanovenia malých množstiev chrómu v silikátoch za použitia presypových elektród. Ako vnútorný štandard slúži kobalt. Vplyv zloženia matrix je potlačený použitím zmesi vzorky s uhlíčanom lítnym.

Spektrochemickému stanoveniu chrómu v geologických materiáloch sa v literatúre dosiaľ venovalo veľa prác. C. Jide a K. Jamazaki [1] stanovujú obsah chrómu v silikátoch vizuálne. Polokvantitatívnemu stanoveniu chrómu v mineráloch za použitia jednosmerného oblúka sa venujú C. L. Waring a C. S. Annel [2], kým M. I. de Larros [3] opisuje polokvantitatívne stanovenie chrómu v muskovite. Osobitnú skupinu tvorí spektrografické stanovenie chrómu v pieskoch. M. Scarrella a M. C. Zuffo [4] opísali spôsob, ktorý umožňuje stanoviť chróm v pieskoch bohatších na tento prvok. Naproti tomu spektrografický spôsob stanovenia chrómu v pomerne veľmi čistých pieskoch uvádza O. N. Nikitina [5].

Najcitlivejšie spektrálne čiary chrómu ležia v blízkej ultrafialovej a na začiatku viditeľnej oblasti spektra. Táto oblasť je pri bežných spektrochemických spôsoboch, používajúcich vyparovanie z krátera elektród, prekrytá kyanovými pásmi, takže najcitlivejšie spektrálne čiary chrómu vo väčšine prípadov nemožno použiť pre analytické účely. V dôsledku toho sa obvykle používajú menej intenzívne spektrálne čiary, nachádzajúce sa v ultrafialovej časti spektra, čo spôsobuje pomerne malú citlivosť stanovenia chrómu. Napríklad P. Dickens a H. W. Radmacher [6] stanovujú chróm spektrograficky v Thomasovej troske a vo vápenci pre hutnícke účely len od koncentrácie 0,09 % vyššie. Podobnú citlivosť udávajú J. I. Belajev a L. I. Pavlenko [7] pri stanovení chrómu v pôdach a v rastlinách. Za účelom zvýšenia citlivosti stanovenia navrhli preto F. A. Pohl [8] a N. N. Nikiforov [9] predbežné chemické obohacovacie postupy, ktoré umožňujú značné zvýšenie citlivosti nasledujúceho spektroskopického stanovenia. V tejto práci podávame opis spektroskopického postupu, umožňujúceho priame spektroskopické stanovenie malých množstiev chrómu v silikátoch až do obsahu 0,001 %.

Aby bolo možné pre analýzu využiť intenzívne čiary chrómu, použili sme namiesto odparovania vzorky z krátera elektródy trojdielne medené presypové elektródy podľa J. Czakowa [10]. Presypové elektródy na analýzu makrokomponentov kaolínu použila H. Pawlowská [11], pričom budenie spektra

robila za použitia iskry. Za týchto podmienok sa do značnej miery prejavujú štruktúralne vplyvy, ako aj vplyvy premenného zloženia základnej látky (matrix).

Ako vnútorný štandard pri analýze chrómu v silikátoch použil R. Kuroda [12] berylium. Touto metódou sa dosahuje reprodukovateľnosť $\pm 20\%$. N. F. Shimp a spolupracovníci [13] dosiahli za použitia molybdénu ako vnútorného štandardu stanovenie chrómu v pôdach s reprodukovateľnosťou $\pm 10\%$. Na základe údajov A. K. Rusanova [14] patrí chróm k stredne prechavým prvkom, takže možno očakávať, že na jeho stanovenie bude ako vnútorný štandard vhodný kobalt, ktorý pri presypových elektródach na analýzu makrokomponentov kaolínu použila i H. Pawłowská [11]. Vhodnosť možnosti použitia kobaltu ako vnútorného štandardu pre stanovenie chrómu pri použití presypových elektród je podoprená i blízkou atómovou váhou oboch prvkov a tým aj blízkymi difúznymi koeficientami.

Vplyv chemického a mineralogického zloženia základnej látky na výsledok analýzy sa pri opísanej metóde potláča prídavkom uhličitanu lítneho a voľbou prerušovaného oblúka striedavého prúdu na budenie spektra.

Experimentálna časť

Na základe predbežných skúšok sa ako optimálna ukázala zmes vzorky (kaolín) s vnútorným štandardom (kyslíčnik kobaltnatý) a spektrálnym pufrom (uhličitan lítny) v pomere 2 : 1 : 3. Za účelom overenia vplyvu zloženia základnej látky sa urobila séria syntetických štandardov, obsahujúcich konštantné množstvo chrómu a meniaci sa pomer $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$. Kalibračná krivka sa zostrojila pomocou štandardov obsahujúcich $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ v pomere 1 : 1 so stúpajúcim obsahom chrómu. Reprodukovateľnosť metódy sa overila použitím kaolínu Ia Premiér. Spektrá sa snímali za týchto experimentálnych podmienok:

spektrograf KS-55: so sklenenou optikou, 425 nm v strede dosky,

šírka štrbiny: 0,016 mm,

osvetľovacia sústava: trojšošovková s medzizobrazením, medziclona 5 mm,

elektródy: horná elektróda trojdielna medená presypová, dolná medená valcová,

medzelektródová vzdialenosť: 7,5 mm,

budiaci zdroj: elektronicky riadený generátor BIG 300,

podmienky budenia: prerušovaný oblúk striedavého prúdu, zapalovaný v každej desiatej perióde, fáza zapalovania 90 stupňov súmerne v oboch polperiódach, intenzita primárneho elektrického prúdu 7 A,

expozičná doba: 4×1 min.: po každej minúte sa presypová elektróda prečistila,

fotografický materiál: Agfa-Spektral Blau-Hart,

vyvolávanie: vývojka Agfa 108, 3 1/2 minúty pri 20 °C.

Sčernanie čiar sa meralo rýchlofotometrom fy Zeiss, šírka štrbiny bola 0,25 mm.

Na vyhodnotenie sa použili spektrálne čiary:

Cr I 4254,33 Å ($E = 2,91$ eV),

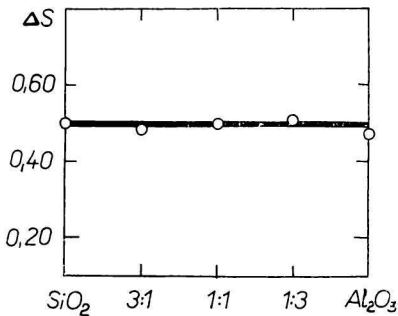
Co I 4110,54 Å ($E = 4,07$ eV).

Transformácia sčernania na logaritmus intenzity sa vykonala po stanovení strmosti fotografickej dosky za použitia spektra nasnímaného cez stupňový filter pomocou tabuliek pre l -transformáciu podľa T. Töröka a K. Zimmera [15].

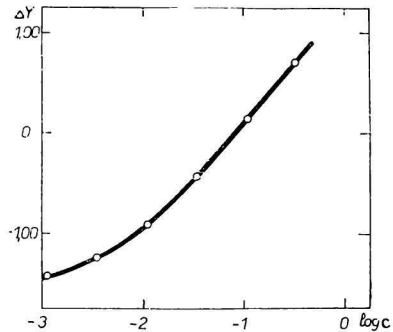
Výsledky a diskusia

Za použitia spektrálnej snímky zhotovenej cez deväťstupňový filter sa pre meranú spektrálnu čiaru chrómu zistila hodnota transformačnej konštanty $k_{Cr} = 35$ a pre meranú spektrálnu čiaru vnútorného štandardu $k_{Co} = 25$.

Dostatočnosť pufrovania v pomere uvedenom v experimentálnej časti vidieť na obr. 1, na ktorom sú vyjadrené hodnoty ΔS v závislosti od zloženia základnej látky. Experimentálne zistené rovnaké hodnoty svedčia za daných experimentálnych podmienok o nezávislosti stanoveného pomeru intenzity spektrálnych čiar od zloženia makrokomponentov analyzovaného kaolínu. Kalibračná krivka pre spektrografické stanovenie obsahu chrómu v kaolíne je uvedená na obr. 2. Za daných experimentálnych podmienok možno opísanou metódou sta-



Obr. 1. Závislosť logaritmu relatívnej intenzity od zloženia základnej látky.



Obr. 2. Kalibračná krivka pre stanovenie chrómu.

noviť chróm v kaolíne od koncentrácie 0,5 % až do koncentrácie 0,001 % chrómu bez toho, že by bola potrebná predbežná úprava sledovanej vzorky. Stredná kvadratická odchýlka jedného stanovenia, zistená na základe opakovaných meraní, rovná sa v relatívnych jednotkách $\pm 5,6$ % pri koncentrácii chrómu 0,01 %. Opísaným spôsobom je teda možné s veľmi dobrou reprodukovateľnosťou pohodlne stanoviť malý obsah chrómu v kaolíne, ako aj v ostatných fľových mineráloch.

Ďalšou výhodou opísaného postupu je i nízka cena jednej analýzy, pretože presypové elektródy možno na rozdiel od uhlíkových elektród použiť pre väčší počet analýz.

СПЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА В СИЛИКАТАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПЕРЕСЫПНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Э. Плшко, М. Геркелова

Институт неорганической химии Словацкой академии наук,
Братислава

Описывается спектрохимическое определение хрома в силикатных материалах с применением трехдольных медных пересыпных электродов. Образец смешивался с CoO и Li_2CO_3 в отношении 2 : 1 : 3. В качестве источника обрывной дуги переменного тока был использован электронически управляемый генератор; спектры снимались с помощью высокодисперсного автоколлимационного спектрографа со стеклянной оптикой. Аналитическая спектральная линия хрома Cr 4254,33, а линия внутреннего стандарта Co 4110,54 позволяет определить хром в интервале от 0,001 до 0,5 % с относительной ошибкой измерения $\pm 5,6$ % при концентрации хрома равной 0,01 %.

Preložila T. Dillingerová

SPEKTROCHEMISCHE BESTIMMUNG VON CHROM IN SILIKATEN UNTER VERWENDUNG VON SCHÜTTELEKTRODEN

E. Plško, M. Herkeľová

Institut für anorganische Chemie der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,
Bratislava

In der vorliegenden Arbeit wird die spektrochemische Bestimmung von Chrom in Silikatmaterialien unter Verwendung von dreiteiligen kupfernen Schüttelektroden beschrieben. Die zu untersuchende Probe wird mit CoO und Li_2CO_3 im Verhältnis 2 : 1 : 3 vermischt. Als Quelle des Wechselstromabreißbogens wurde ein elektronisch gesteuertes Generator verwendet und die Spektren wurden mittels eines Autokollimations-Glas-spektrographen mit großer Dispersion aufgenommen. Die Analyselinie des Chroms Cr 4254,33 und die Linie des inneren Standards Co 4110,54 ermöglichen die Chrombestimmung im Bereich von 0,001 % bis 0,5 % mit einem relativen Fehler der Bestimmung $\pm 5,6$ % bei einer Konzentration von 0,01 % Cr.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Jide C., Jamazaki K., *J. Chem. Soc. Japan, Pur. Chem. Sect.* **75**, 189 (1954).
2. Waring C. L., Annel C. S., *Anal. Chem.* **25**, 1174 (1953).
3. de Larros M. I., *Notas y Communs. inst. geol. y minero España*, No **45**, 15 (1957).
4. Scarella M., Zuffo M. C., *Atti Soc. Toscana Sci. Nat., Pisa Proc. verbali* **52**, 40 (1943).
5. Nikitina O. N., *Izv. Akad. nauk SSSR, Ser. fiz.* **19**, 199 (1955).
6. Dickens P., Radmacher H. W., *Phosphorsäure* **15**, 251 (1955).
7. Beľajev J. I., Pavlenko L. I., *Trudy Biochimičeskogo laboratorija Akademii nauk SSSR* **10**, 60 (1954).
8. Pohl F. A., *Z. anal. Chem.* **141**, 81 (1954).

9. Nikiforov N. N., *Bulgar. Akad. Nauk Izvest. Inst.* **4**, 233 (1956).
10. Czakow J., *VIII. Colloquium Spectr. Internat.*, 114. Luzern 1959.
11. Pawlowska H., *IX. Colloquium Spectr. Internat. II*, 485. Lyon 1961.
12. Kuroda R., *Bunko Kenkyu* **6**, 24 (1953); *Chem. Abstr.* **51**, 13640b (1957).
13. Shimp N. F., Connor J., Prince A. L., Bear F. E., *Soil Sci.* **83**, 51 (1957).
14. Rusanov A. K., *Spektralnyj analiz rud i mineralov*. Gosudarstvennoje geologičeskoje izdatelstvo, Moskva 1948.
15. Török T., Zimmer K., *l-Transformációs táblázatok*, G. T. E. Kiadó és oktatási bizottsága, Budapest 1964.

Do redakcie došlo 18. 6. 1964

Adresa autorov:

Inž. Eduard Plško, C. Sc., prom chem. Mária Herkelová, Ústav anorganickéj chémie SAV, Bratislava, Dúbravská cesta.