

## Spektrochémia elektrolytických kalov (I) Spektrografické stanovenie india

L. KOLLER, M. MATHERNY

*Katedra chémie Hutníckej fakulty Vysokej školy technickej,  
Košice*

Opisuje sa spektrografická metóda na stanovenie india v elektrolytických kaloch a v podobných materiáloch. Vypracovaná metóda sa hodnotí na základe korelačného počtu. Študuje sa mechanizmus transportu roztoku pri kapilárnych elektródach, ako aj vplyv korekcie na pozadie, v prípade, že je tvorené pásovým spektrom skupín OH.

Spektrochemické stanovenie vedľajších a stopových komponentov elektrolytických kalov, úletov, popielkov a podobných materiálov (ďalej iba kaly) je spojené s viacerými ťažkosťami. Koncentračné rozpätie stanovovaných prvkov je spravidla veľmi široké, a to od 15 % až po priemernú hranicu stanoviteľnosti spektrochemickými metódami, ktorá kolíše okolo  $10^{-4}$  %. Použitie metódy fixného diagramu je sťažené tým, že zloženie matrix, najmä pomer sírniových zložiek ku kysličníkovým sa môže nepredvídateľne zmeniť. Aj výber vnútorného štandardu je problematický, lebo vedľajšie a stopové prvky kalov zahŕňujú takmer celú skupinu ľahko prchavých prvkov i časť prechodných prvkov.

V konkrétnom prípade sa sledovala možnosť spektrografického stanovenia india v kaloch. Predbežnými rozborami sa zistilo, že matrix tvoria predovšetkým sírniky olova a zinku (ca 50—60 %), ďalej sírnikové a kysličníkové zlúčeniny kadmia, medi, železa a cínu. Koncentrácia posledne uvedených prvkov je premenlivá a kolíše od 4 % do 0,10 %. Zo stopových komponentov bola koncentrácia striebra výlučne pod  $10^{-3}$  %. Chemické a fázové zloženie matrix svojím charakterom vplývalo aj na výber metódy. Roztoková metóda sa zvolila preto, lebo možno ňou najúčinnejšie potlačiť vplyvy vyvolané kolísaním fázového zloženia matrix [1], ako sa to už dokázalo na analýze materských rúd [2]. V prípade použitia práškovej metódy by matrix efekt vyvolal značné komplikácie, lebo pri kaloch je spôsobený kolísaním fázového zloženia matrix, čo znamená, že treba počítať s tzv. kryštalochemickými vplyvmi.

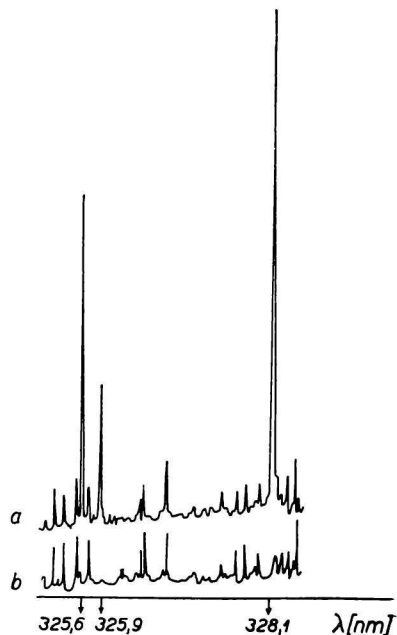
### Experimentálna časť

Na základe predbežných pokusov, vlastných predchádzajúcich výskumov [1—3], ako aj údajov literatúry [4, 5] o podobných analýzach sa vypracoval nasledujúci postup: 4 g vysušenej vzorky sa rozpustia v 30 ml koncentrovanej kyseliny dusičnej p. a. a po odfiltrovaní sa pridá 5 ml 0,2 % roztoku dusičnanu strieborného a doplní sa po značku na objem 100 ml. Takto pripravený roztok sa analyzuje pomocou kapilárnych elektród [6], upravených T. H. Zinkom [7], za podmienok uvedených v tab. 1. Registračná mikro-

Tabuľka 1  
Podmienky pri spektrochemickej analýze india

<i>A. Všeobecné a optické údaje</i>	
Spektrograf	PGS-2; 1. poriadok, dvojnásobný prechod; $\alpha = -4,63$
Zobrazenie	trojšošovkové, bez deliča poriadkov
Štrbina medzizobrazenia	3,2 mm
Štrbina spektrografu	0,04 mm
<i>B. Údaje o budení</i>	
Druh budenia	oblúk striedavého prúdu aktivovaný vysokofrekvenčným výbojom
Generátor	DG-1, 250 $\Omega$ predradený odpor
Napätie	220 V
Intenzita	11–12 A
Expozičná doba	5 $\times$ 15 sekúnd
<i>C. Elektrody a spektrálne čiary</i>	
Elektrodový materiál	grafit, Kablo, n. p., Závod Elektrokarbon, Topoľčany
Nosná elektróda	SU-404
Protielektróda	SU-202
Vzdialenosť elektród	4 mm
Analytická čiara	In I 325,61 nm
Čiara vnútorného štandardu	Ag I 328,07 nm
Koncentračné rozpätie	5 $\cdot$ 10 <sup>-1</sup> až 10 <sup>-3</sup> mg ml <sup>-1</sup> In

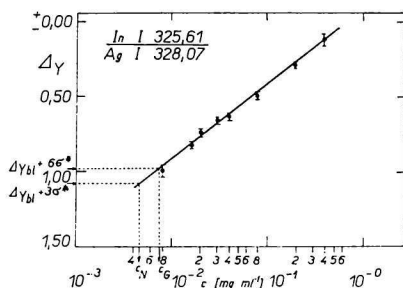
Obr. 1. Registračný mikrofotometrický  
záznam pracovnej oblasti.  
a) spektrum india a striebra; b) spektrum  
destilovanej vody.



fotometrická krivka pracovnej oblasti je na obr. 1, kde sú znázornené časti spektra vodných pásov, ako aj spektra india a striebra v tej istej oblasti, aby sa dala určiť miera rušenia, vyvolaná koincenciou. V prípade nerozpustného zvyšku sa overilo, že nestráha so sebou indium.

## Diskusia

Pri overovaní voľby parametrov budenia, ako aj pri celkovom zhodnotení definitívne upraveného postupu sa použili rozptylové diagramy [8, 9] a kompletne štatistické vyhodnotenie [10]. Kalibračná priamka znázorňujúca závislosť  $\Delta Y = f(\log c)$  je na obr. 2. Hodnota medze stanoviteľnosti, ako aj ďalšie hodnotiace parametre sa vypočítali na základe analógie s návrhom H. Kaisera [11]. Rozdiel je v tom, že uvedený autor odporúča stanoviť fluktuáciu pozadia v tesnej blízkosti analytickej čiary, kým v konkrétnom prípade sa stanovila hodnota aritmetického stredy, tzv. slepého pokusu  $\Delta Y_{bl}$ , ako aj jej fluktuácia  $\sigma^*$ . Koeficient  $b$  sa počítal v súhlase so vzťahom A. Lomakina a G. Scheibeho [12, 13]. Výsledky sú uvedené v tab. 2.



Obr. 2. Kalibračný diagram pre analytickú dvojicu indium—striebro.

$\Delta Y_{bl}$  hodnota slepého pokusu;  $\sigma^*$  stredná kvadratická odchýlka stanovenia hodnoty slepého pokusu.

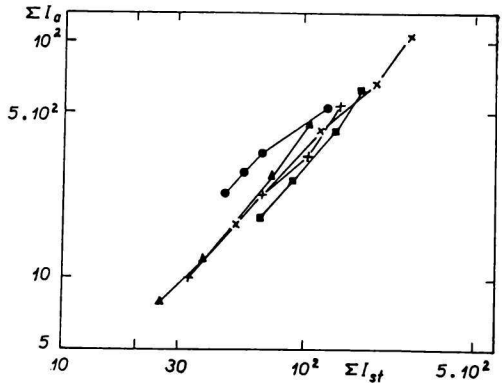
Pri vypracovaní analytickej metódy sa aplikoval E. Plšk o m [14] navrhnutý postup kontroly rovnomernosti vyparovania analyzovaného prvku a prvku, ktorý sa zvolil za vnútorný štandard. Za týmto účelom sa zhotovili rozvinuté spektrogramy s päťsekundovým časovým odstupom, a to pre 25 sekundovú celkovú expozičnú dobu. Po každom časovom úseku, počas ktorého sa urobili vždy štyri expozície, grafitový kelímok elektródy sa znova naplnil roztokom.

Tabuľka 2  
Hodnotiace parametre vypracovanej metódy

Reprodukovateľnosť %	Koeficient $b$	Hranica stanoviteľnosti $c_N$	Hranica garancie $c_G$	Presnosť Koeficient $\Gamma$	Miera stanoviteľnosti Koeficient $\Pi$
—2,30	0,49	$4,6 \cdot 10^{-3} \text{ mg ml}^{-1}$	$10^{-3} \text{ mg ml}^{-1}$	0,435	$2,28 \cdot 10^3$

Obr. 3. Grafické znázornenie priebehu  
vyparovania.

$I_a$  intenzita čiary stanovovaného prvku;  
 $I_{st}$  intenzita čiary vnútorného štandardu.  
● časový úsek 0–25"; ■ časový úsek  
25–50"; ▲ časový úsek 50–75"; + časový  
úsek 75–100"; × časový úsek 100–125".



Graficky je táto závislosť znázornená na obr. 3, z ktorého vidieť, že počas prvých 20 sekúnd expozície je vyparovanie india a striebra rovnomerné a až po tejto dobe nastáva spravidla zmena v proporcionalite, a to v prospech india. Súčasne sa pri odpaľovaní spozorovalo, že asi po 20 sekundách expozície sa takmer celý obsah nádoby vyparil. To znamená, že po 20 sekundách expozície emitované žiarenie nepochádzalo od atómov, ktoré sa dodali priamo z roztoku, ale od atómov, ktoré sa už skôr kondenzovali na chladnejších miestach elektród, najmä na protielektrode. Na dôkaz pre toto tvrdenie sme spektrá odpaľovali za podmienok uvedených v tab. 1, ale raz s protielektrodou SU-202, druhý raz s tou istou elektródou, ale prevrätanou ( $\varnothing$  4 mm). Spektrá s prevrätanou protielektrodou sú podstatne slabšie, čo poukazuje na to, že mechanizmus splynenia

Tabuľka 3

Parametre získané štatistickým vyhodnotením rozptylových diagramov

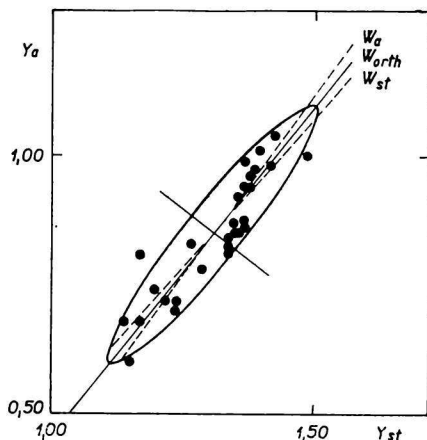
Parameter	Poradie štatistických hodnotení					
	1	2	3	4	5	6
$r$	0,95	0,95	0,74	0,78	0,89	0,96
$W_{orth}$	1,49	1,48	1,86	2,00	1,74	1,13
$W_a$	0,65	0,65	0,46	0,45	0,54	0,86
$W_{at}$	1,38	1,37	1,19	1,37	1,47	1,08
$\Psi \cdot 10^{-1}$	0,38	0,29	0,34	0,36	0,35	0,30
$\rho \cdot 10^{-1}$	0,06	0,04	0,11	0,11	0,07	0,04
$\Psi/\rho$	6,45	6,90	3,09	3,27	5,00	7,50
$\frac{\sigma_c}{c}$ %	$\pm 6,9$	$\pm 3,60$	—	—	—	$\pm 2,30$
$N$	32	32	30	30	30	40

1. predbežná metóda, expozícia  $3 \times 25$  sekúnd; 2. druhý variant, expozícia  $5 \times 15$  sekúnd; 3. variant s korekciou na intenzitu pozadia pri oboch čiarach; 4. variant s korekciou na intenzitu pozadia pri čiare vnútorného štandardu; 5. variant s korekciou na intenzitu pozadia pri analytickej čiare; 6. definitívna úprava metódy.

a vybudenia pri kapilárnych elektródach je nasledujúci: V prvej etape sa vplyvom teploty plazmy roztok odparí z temena kapilárnej elektródy a produkty sa kondenzujú na protielektrode a až v ďalšej etape sa kondenzované produkty budia k atómovej emisii.

Z uvedených príčin sa na zvýšenie reprodukovateľnosti pri definitívnej úprave zvolila kratšia expozičná doba (15 sekúnd) a použil sa väčší počet doplnení (5 krát).

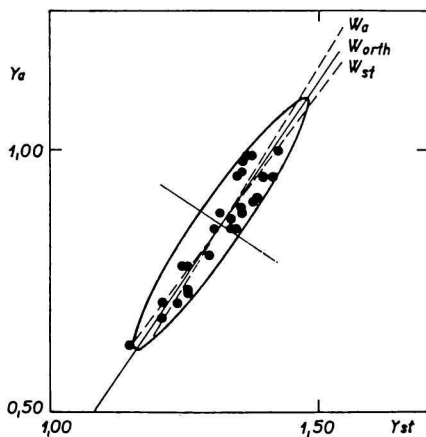
Výsledky štatistického hodnotenia sú v tab. 3 a niektoré rozptylové diagramy na obr. 4 a 5. Výsledky predbežných pokusov (kolónka 1) ukázali, že vnútorný štandard sa zvolil správne, lebo testovaním korelačného koeficienta sa overilo, že jeho odchýlka od jednotky (0,05) nie je signifikantná v prípade 95 % hodnovernosti. Pri opakovaní pokusu (kolónka 2) (obr. 4) za podmienok, že sa zásobný roztok pre každé odpálenie pripravil osobitne, korelačný a regresný koeficient sa nezmenili. Korelácie na pozadie pri obidvoch čiarach (kolónka 3), iba pri čiare analyzovaného prvku (kolónka 4) a iba pri čiare vnútorného štandardu (kolónka 5) zhoršili hodnotiace parametre. Ich odchýlka od jednotky bola v týchto troch prípadoch vždy signifikantná. Preto sa v ďalšom úplne upustilo od korekcie na pozadie, ktorá pravdepodobne preto ovplyvnila negatívne hodnotiace štatistické parametre, lebo pozadie v tomto prípade je tvorené slabým pásovým spektrom skupín OH, ktorých fluktuácia má iný charakter než fluktuácia čiary india a striebra. Keďže však použitá disperzia prístroja práve len oddelila tieto pásové spektrá od čiar, pri korekcii na pozadie sa vniesla umelá chyba. Štatistické hodnotenie definitívnej metódy (obr. 5)



Obr. 4. Rozptylový diagram pre dvojicu indium—striebro.

$N = 30$ ;  $c = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mg ml}^{-1}$ .

Zásobný roztok sa pre každé odpálenie pripravil osobitne.



Obr. 5. Rozptylový diagram pre dvojicu indium—striebro po definitívnej úprave.

$N = 30$ ;  $c = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mg ml}^{-1}$ .

(kolónka 6) ukazuje, že ortogonálny regresný koeficient po definitívnej úprave koncentrácie striebra sa blíži jednotke a reprodukovateľnosť je zo všetkých prípadov najlepšia.

Výhody roztokovej metódy vyniknú pri porovnaní jej výsledkov s práškovou metódou. Na odstránenie matrix efektu pri práškovej metóde je nevyhnutné použiť tlmivé zmesi [15—17] alebo kombináciu metódy oblúka o konštantnej teplote s princípom totálneho vyparenia [18]. Tieto metódy v optimálnom prípade zvýšia medzu stanoviteľnosti o jeden rád, ale ich reprodukovateľnosť je spravidla horšia než  $\pm 10\%$ . Ďalšie metódy [19, 20] sú ešte komplikovanejšie, lebo si vyžadujú predchádzajúce oddelenie stanovovaných prvkov. Ich reprodukovateľnosť sa pohybuje v rozmedzí od  $\pm 6\%$  do  $\pm 16\%$ , ale naproti tomu ich medza stanoviteľnosti je v dôsledku extrakčného obohatenia niekedy až o 3 rády vyššia. Použité metódy fotometrickej šírky čiary [21] vykazujú takisto reprodukovateľnosť  $\pm 12\%$  a použitie plameňovej fotometrie [22] je zatiaľ málo preskúmané.

O roztokových metódach treba ešte uviesť, že kombinácia klasickej Scheibeho—Rivasovej metódy s budením v oblúku striedavého prúdu v prípade analýzy rádioaktívnych materiálov [23] síce vyказuje reprodukovateľnosť  $\pm 30\%$ , ale až o 3 rády vyššiu medzu stanoviteľnosti, a to bez aplikovania metódy predbežného obohatenia.

## СПЕКТРОХИМИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ (I) СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДИЯ

Л. Коллер, М. Матерни

Кафедра химии Metallургического факультета Политехнического института,  
Кошице

В работе изучаются спектрохимические свойства электролитических осадков и подобных материалов. Матрицу образуют сульфидные и окисные соединения свинца и цинка, кроме того в виде побочных компонентов появляются также соединения кадмия, меди, железа, олова и висмута. В приведенном случае изучалось определение индия в виде раствора при применении капиллярных электродов. Раствор возбуждается с помощью дуги переменного тока. Разработанный метод оценивается на основании диаграмм рассеяния и корреляционного расчета. Воспроизводимость метода выше чем  $\pm 3\%$ . Предел применимости метода ниже чем  $5 \cdot 10^{-3} \text{ мг мл}^{-1}$ , что соответствует  $1,25 \cdot 10^{-2}\%$  индия в начальном образце.

В ходе разработки метода изучался также вопрос подвода раствора и механизм возбуждения. Определилось, что основная часть гидрозоля сперва испаряется из темени капиллярного электрода конденсируясь на темени противостоящего электрода и только здесь настает возбуждение спектров испускания.

Preložil M. Fedoroňko

SPEKTROCHEMIE DER ELEKTROLYSENSCHLÄMME (I)  
SPEKTROGRAPHISCHE BESTIMMUNG VON INDIUM

L. Koller, M. Matherny

Lehrstuhl für Chemie der Hüttenmännischen Fakultät an der Technischen Hochschule,  
Košice

In der vorliegenden Arbeit werden die spektrochemischen Eigenschaften von Elektrolysenschlammern und ähnlichen Materialien untersucht. Die Matrix wird durch sulfidische und oxidische Verbindungen von Blei und Zink gebildet; es treten außerdem auch ähnliche Verbindungen von Kadmium, Kupfer, Eisen, Zinn und Wismut als Nebenkomponenten auf. Die Arbeit wird in konkretem Falle auf die Bestimmung Indiums gerichtet, u. zw. durch die Lösungsmethode unter Verwendung von Kapillarelektroden. Die Lösung wird im Wechselstrombogen angeregt. Die Bewertung der beschriebenen Methode erfolgt auf Grund von Streudiagrammen und mittels der Korrelationsrechnung. Die Methode arbeitet mit einer Reproduzierbarkeit unter  $\pm 3\%$ . Die Bestimmungsgrenze liegt unter  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mg ml}^{-1}$ ; dies entspricht  $1,25 \cdot 10^{-2}\%$  In in der Ausgangsprobe.

Bei der Ausarbeitung der Methode wurde auch das Problem des Transportes der Lösung und der Anregungsmechanismus untersucht. Es konnte festgestellt werden, daß der wesentliche Anteil des Hydrosols zuerst aus der Stirnfläche der Kapillarelektrode verdunstet, an der Gegenelektrode kondensiert, und erst an dieser zur Emission im Plasma angeregt wird.

Preložil M. Liška

## LITERATÚRA

1. Matherny M., *Chemia Analytyczna* (v tlači).
2. Matherny M., Matula I., *Acta Geol.-Geograph. Univ. Comenianae (Geologica)*, Nr. 6, 478 (1959).
3. Matherny M., *Chemia Analytyczna* 7, 75 (1962).
4. Tomingas N., *Appl. Spectroscopy* 14, 72 (1960).
5. Judelevič J. G., Šelpakova J. R., *Ž. anal. chim.* 17, 174 (1962).
6. Eichhoff H. J., Picard K., *Spectrochim. Acta* 7, 396 (1955).
7. Zink T. H., *Appl. Spectroscopy* 13, 75 (1962).
8. Strasheim A., Keddy R. J., *Appl. Spectroscopy* 12, 29 (1958).
9. Holdt G., Strasheim A., *Appl. Spectroscopy* 14, 64 (1960).
10. Holdt G., *Emissionsspektroskopie* 1964, 63.
11. Kaiser H., *Z. anal. Chem.* 209, 1 (1965).
12. Lomakin A., *Z. anorg. allg. Chem.* 187, 75 (1930).
13. Scheibe G., Schnettler O., *Naturwiss.* 19, 134 (1931).
14. Plško E., *Chem. zvesti* 18, 830 (1964).
15. Janda I., Schausberger I., Schroll E., *Mikrochim. Acta* 1963, 122.
16. Litomiský J., *Chemia Analytyczna* 7, 409 (1962).
17. Hegemann F., Kostyra H., *Metall* 9, 849 (1955).
18. Soudný M., Malínek M., *Rudy* 8, 380 (1960).
19. Minczewski J., Maleszewska H., Steciak T., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 28, 91 (1961)

20. Steciak T., *Chemia Analityczna* **7**, 503 (1962).
21. Rubeška I., Polej B., *Emissionsspektroskopie* **1964**, 153.
22. Malinowski J., Dancewicz D., Szymczak S., *Chemia Analityczna* **6**, 183 (1961).
23. Svoboda V., Dědek V., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **32**, 407 (1962).

Do redakcie došlo 10. 3. 1966

*Adresa autorov:*

*Inž. Ladislav Koller, doc. inž. Mikuláš Matherný, CSc., Katedra chémie Hutnickej fakulty VŠT, Košice, Švermova 5 — Pavilóny.*