

Bestimmung einiger Haupt- und Nebenelemente von Kupferschlacken durch Atom-Absorptions-Spektroskopie

*M. MATHERNY und *E. REITZNEROVÁ

**Lehrstuhl für Chemie der Fakultät für Hüttenkunde
der Technischen Hochschule, 043 85 Košice*

**Laboratorium für hüttenmännische Verfahren der Fakultät für Hüttenkunde
der Technischen Hochschule, 043 85 Košice*

Eingegangen am 11. September 1979

In der Arbeit wird die Möglichkeit einer Bestimmung von Al, Cr, Fe und SiO_2 in Kupferschlacken durch Atom-Absorptions-Spektroskopie diskutiert. Im Rahmen der Ausarbeitung der Methode wurden die chemischen Interaktionen von Matrix- und Nebenelementen auf die Absorbanzwerte der analysierten Elemente geprüft. Die Ergebnisse wurden statistisch auf der Basis einer komplexen Bewertung der Parameter der Eichgeraden ausgearbeitet. Anschließend wurden die mittels AAS und mit Hilfe der klassischen nassen chemischen Analyse ermittelten Ergebnisse verglichen. Es wurde festgestellt, daß die AAS ohne systematische Fehler arbeitet und die relative Genauigkeit der Bestimmung zwischen ± 1 bis $\pm 4\%$ schwankt.

The possibility to determine Al, Cr, Fe, and SiO_2 in brassy slags is discussed. At elaboration of the method attention was paid mainly to chemical effect of matrix and side elements on the amounts of absorbed analytical elements. The obtained results were statistically treated on the basis of calibration curves. In conclusion the analytical results obtained by atomic absorption spectrometry and classical chemical analysis were compared. It was found that the results of atomic absorption spectrometry were without systematic errors and the relative accuracy of determination was in the interval of ± 1 to $\pm 4\%$.

В работе обсуждается возможность определения Al, Cr, Fe и SiO_2 в медных шлаках. При разработке метода главное внимание было обращено на изучение химического влияния матричных и побочных элементов на величины поглощения аналитических элементов. Полученные результаты были статистически обработаны на основании комплексного анализа параметров градуировочных графиков. В заключении сравнивались аналитические результаты, полученные методом атомно-абсорбционной спектроскопии и методом классического химического анализа. Было обнаружено, что метод атомно-абсорбционной спектроскопии работает без систематических ошибок и относительная точность определений находится в интервале от ± 1 до $\pm 4\%$.

Die Analytik von Kupferschlacken ist infolge des großen Interesses für Kupferrohstoffe noch immer Gegenstand des Interesses der Basisforschung sowie auch der Betriebskontrolle [1]. Im konkreten Falle war die analytische Problematik durch die Tatsache gegeben, daß im Rahmen der applizierten Forschung die Interaktion der Schlackenschmelze mit der Ausmauerung des Flammofens studiert wurde. Es wurden die Konzentrationsveränderungen von Aluminium, Chrom, Eisen und Silizium in realen Kupferschlacken, die bei der applizierten Forschung benutzt wurden, verfolgt.

Die konventionellen analytischen Methoden der Kupferschlacken sind langwierig. Es wurde deshalb eine analytische Methode gesucht, die die Bestimmung der oben angeführten Elemente bei einer minimalen Einbuße an Genauigkeit beschleunigen würde. Von den möglichen analytischen Methoden wurde mit Hinblick darauf, daß das analytische Interesse nur vier Elementen gilt und für die Verwendung der Emissionsspektroskopie noch kein Grund vorliegt, die Methode der AAS ausgewählt [2]. Die Konzentrationsbereiche der in den Kupferschlacken bestimmten Elemente waren folgende: Al von 0,25—5% ; Cr von 0,15—10% ; Fe von 25—50% und Si von 10—20%. Das bedeutet, daß die ersten beiden Elemente den Charakter von Nebenelementen hatten, während die beiden letztgenannten bereits deutlich den Charakter von Hauptelementen trugen.

Die Schlacken nähern sich mit ihrem hohen Gehalt an SiO_2 den Eigenschaften der Silikate, und deshalb können zu ihrem Aufschluß die Aufbereitungsmethoden von Silikatmaterialien appliziert werden. Erstrangige und wichtigste Bedingung für den Aufschluß der Proben war die Erzielung einer vollständigen Auflösung des Siliziums in stabiler Form und die Möglichkeit einer Anwendung der gewonnenen Lösung für die Bestimmung der übrigen gesuchten Elemente. Mit der Bestimmung des SiO_2 in Kupferschlacken beschäftigten sich *Bailey* und *Wood* [3]. Sie verglichen zwei mögliche Arten der Auflösung von Schlacken und zwar die Schmelze mit Lithiumborat und anschließendes Auflösen der Schmelze mit HNO_3 mit dem Aufschluß der Schlacken mit HF im geschlossenen Teflongefäß. Die Bestimmungsmethoden des SiO_2 in Silikatmaterialien beschrieben *Guest* und *MacPherson* [4]. Sie benutzten einen Druckaufschluß mit einem Gemisch von Königswasser und Fluorwasserstoffsäure in einem Teflongefäß. Nach Beendigung des Aufschlusses fügten sie der Lösung Borsäure zur Bindung der F^- -Ionen bei. Der zweite von ihnen beschriebene Aufschluß ist auf die Schmelze des Materials mit Natriumperoxid im Zirkoniumtiegel begründet. Die Schmelze lösten sie mit Salzsäure auf. Im Rahmen einer komplexen Analyse von Silikatmaterialien befaßten sich auch *Langmyhr* und *Paus* mit deren Aufschluß [5]. Den Aufschluß der Proben mit Natriumperoxid im Nickeltiegel benutzten *Acevedo*, *Rodriquez* und *Peréz* [6] bei der Bestimmung des Chroms.

Mit Hinblick auf die Zugänglichkeit der Methode der Zerlegung des Natriumperoxids in Nickeltiegeln, sowie gestützt auf die Erkenntnis, daß ein Natriumüber-

schuß in Lösung die Ionisation des Siliziums unterdrückt und seine Absorbanz erhöht [4] und daß die Absorbanz des Chroms durch den Natriumüberschuß nicht beeinflußt wird [6], wurde auf diese Art der Auflösung der Schlacke zurückgegriffen.

Experimenteller Teil

Nach dem Mahlen bis zur analytischen Feinheit wurde die Einwaage von 0,2 g Schlacke durch Schmelzen mit 1,0 g Na_2O_2 in Nickeltiegeln zerlegt. Die Schmelze wurde mit destilliertem Wasser ausgelaugt und nach dem Auslaugen die Lösung durch einmalige Zugabe von konzentrierter Chlorwasserstoffsäure neutralisiert, wodurch eine klare stabilisierte Lösung gewonnen wurde, die SiO_2 im ganzen oben angeführten Konzentrationsbereich des Si in Lösung hielt. Die Lösung wurde mit destilliertem Wasser auf ein Volumen von 500 ml ergänzt. Diese Verdünnung ermöglichte die gleichzeitige Bestimmung aller vier Elemente in den oben angeführten Konzentrationsspannen. In vereinzelt Fällen wurde bei höheren Konzentrationen des Cr ($c_{\text{Cr}} > 1\%$) die zehnfache Verdünnung benutzt.

Es wurde das Gerät Perkin—Elmer Modell 306 A benutzt. Als Strahlungsquellen wurden Hohlkathodenlampen benutzt. Alle Absorbanzwerte wurden bei der Messung hinsichtlich der Werte des Hintergrunds korrigiert. Die experimentellen Bedingungen befinden sich in Tabelle 1. Es wurde der Verlauf der Eichgeraden ermittelt, die für den Fall errechnet wurden, daß für jede analytische Konzentration 10 Absorbanzmessungen zur Verfügung standen, die von 10 wiederholten Pipettierungen aus der Vorratslösung abgeleitet wurden. Der Verlauf dieser Eichgeraden (1)

$$A_{i,j} = A_x + B_x c_{x,j} \quad (1)$$

$$i = 1, \dots, K \quad K(2, 10)$$

$$j = 1, \dots, M \quad M(3, 15)$$

wird durch die Parameter A_x und B_x definiert, wie auch durch die entsprechenden Werte der Standardabweichungen, wobei K die Gesamtzahl der wiederholten Messungen für die gleiche Konzentration und M die Gesamtzahl der Eichkonzentrationen angibt. Das Maß der

Tabelle 1
Experimentelle Bedingungen

Element	Wellenlänge nm	Spaltbreite mm	Flamme	Flammentyp
Al	309,3	1,0	$\text{N}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_2$	Reduktions-
Cr	357,9	1,0	$\text{N}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_2$	Reduktions-
			Luft + C_2H_2	Reduktions-
Fe	346,6	0,3	Luft + C_2H_2	Oxidations-
Si	251,6	0,3	$\text{N}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_2$	Reduktions-

Tabelle 2
Parameter der Eichgeraden

Element	Konzentration der zugegebenen Elemente $\mu\text{g ml}^{-1}$	$A_x \cdot 10^4 \pm s_{A_x} \cdot 10^4$	$B_x \cdot 10^4 \pm s_{B_x} \cdot 10^4$	R	$s_{\text{res.}} \cdot 10^4$
Si	160 Fe	22 ± 3	$10,00 \pm 0,04$	99,71	19
	160 Fe 2 Al 2 Cr	20 ± 3	$10,00 \pm 0,03$	99,77	17
	160 Fe 4 Al 4 Cr	18 ± 3	$10,00 \pm 0,04$	99,71	19
	160 Fe 20 Al 40 Cr	26 ± 2	$10,00 \pm 0,03$	99,84	14
Fe	60 Si	53 ± 9	$7,00 \pm 0,06$	98,23	53
Al	160 Fe 60 Si	1 ± 3	$37,00 \pm 0,30$	99,58	18
Cr _(I)	160 Fe 60 Si 2 Al	4 ± 5	$167,00 \pm 1,90$	98,54	27
Cr _(II)	160 Fe 60 Si 2 Al	14 ± 1	$284,00 \pm 0,50$	99,97	7

Cr_(I) — benutzte Flamme: N₂O + C₂H₂.

Cr_(II) — benutzte Flamme: Luft + C₂H₂.

Die Konzentrationsspannen der analysierten Elemente sind mit den auf den Abbildungen 1 bis 4 angegebenen Spannen identisch.

Korrelation wird durch den Koeffizienten der Determination der Korrelation ausgedrückt. Der Wert der residualen Streuung gibt das Maß der Dichtigkeit der Anordnung der experimentellen Punkte in der Umgebung der Regressionsgeraden an [7]. Die experimentellen Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Die analytische Konzentration der Lösungen wurde so gewählt, daß alle vier Elemente ohne Verdünnung aus der gleichen Lösung bestimmt werden konnten, wobei der lineare Teil der Eichgeraden der gegebenen Elemente ausgenutzt wurde. Bei der Ausarbeitung der analytischen Methode wurde auch den Matrixeffekten Aufmerksamkeit gewidmet, und zwar hauptsächlich den chemischen Interferenzen nach Erwägungen von *Rubeška* [8], da diese fehlerhafte analytische Ergebnisse hervorrufen können.

Diskussion

Eingangs muß bemerkt werden, daß der Wert A_x im idealen Falle immer gleich Null sein müßte, da, falls eine Hintergrundkorrektur vorgenommen wird, einer Nullkonzentration theoretisch eine Nullabsorbanz entspricht. Aus den Angaben in Tabelle 2 ist ersichtlich, daß bei einer Bewertung dieser Bedingung einerseits der Wert der Standardabweichung s_{A_x} , sowie auch die Tatsache beachtet werden muß, daß die Angabe der Absorbanz vom Absorbanzwert 0,001 an reale Bedeutung hat und dies in jenem Fall, wenn die Digitalkonversion am Gerät Perkin—Elmer benutzt wird. Von diesem Standpunkt aus kann festgestellt werden, daß mit Ausnahme der Eichgeraden des Eisens in allen übrigen Fällen die Eichkurve am Nullpunkt beginnt. Der Parameter B_x , der der Richtungskoeffizient der linear verlaufenden Eichgeraden ist, stellt die Empfindlichkeit der Methode dar. Dieser Wert ist für Si und Fe wesentlich niedriger als beim Al und auch beim Cr. Die Optimierung der Methode richtete sich auf die Erreichung folgender Werte der Genauigkeit: für Al und Cr mindestens $\pm 4\%$ und für Si und Fe mindestens $\pm 2\%$. Bei den experimentellen Arbeiten wurden noch günstigere Parameter erzielt (Tabelle 3). Dies steht in guter Übereinstimmung mit der Tatsache, daß der Wert

Tabelle 3

Vergleich der Ergebnisse der AAS-Methode mit Ergebnissen nasser chemischer Analysen

Element	AAS $\bar{c} \pm s_{c_x}$ %	AAS $s_{c_{x,r}}$ %	$c_{\text{klass.}}$	$(e_{c_x}) \%$ $\bar{c}_{\text{AAS}} - c_{\text{klass.}}$
Al ₂ O ₃	2,74 ± 0,09	3,28	2,81	-0,07
Cr ₂ O ₃	0,33 ± 0,01	1,03	0,36	-0,03
SiO ₂	33,67 ± 0,45	1,32	33,85	-0,18
Fe	34,61 ± 0,68	1,96	34,75	-0,14

Die Konzentration des Eisens wird als Fe ausgedrückt, da es sich um die Gesamtkonzentration des Eisens in der Probe handelt, das aber als FeO und Fe₂O₃ anwesend ist.

der Empfindlichkeit der Bestimmung der Neben- und Spurenelemente bei der AAS ähnlich wie bei der EAS höher bei der Bestimmung von Elementen mit niedrigerer Konzentration ist. Der höchste Wert der Empfindlichkeit wurde für die Eichgerade des Cr in einer Luft- und Azetylenflamme erzielt und gleichzeitig wurde in diesem Falle der höchste Wert des Koeffizienten der Determination der Korrelation und der niedrigste Wert der residualen Streuung erzielt (Tabelle 2). Diese Tatsache spiegelte sich letzten Endes auch in einer besten Übereinstimmung der Ergebnisse der AAS und der klassischen nassen chemischen analytischen Methode wider (Tabelle 3). Die Gesamtwerte des Koeffizienten der Determination der Korrelation sind sehr hoch, was auf eine ausgezeichnete Korrelation hinweist. Ein teilweises Absinken der Korrelation kann im Falle der Eichgeraden für Fe beobachtet werden, wo gleichzeitig der am wenigsten günstige Wert der residualen Streuung (Abb. 1) erzielt wurde. In diesem Falle war aber wegen der hohen Eisenkonzentration die Arbeit mit der sekundären Resonanzlinie notwendig (Tabelle 1). Dagegen bestätigt die Eichgerade für Al (Abb. 2) und Cr (Abb. 3) praktisch die vollständige Umwandlung des stochastischen Charakters in einen funktionellen Charakter, da die Eichgerade den Nullpunkt durchläuft und die Punkte unmittelbar auf der Regressionsgeraden liegen.

Das Studium der Matrixeffekte war auf den Einfluß der Konzentrationsschwankung des Al und Cr unter konstantem Zusatz von Eisen ($160 \mu\text{g ml}^{-1}$) auf die Absorbanz von $60 \mu\text{g ml}^{-1}$ Si gerichtet. Aus Abb. 5 ist deutlich, daß erst im vierten Falle ein Zusatz von $160 \mu\text{g ml}^{-1}$ Fe, $20 \mu\text{g ml}^{-1}$ Al und $40 \mu\text{g ml}^{-1}$ Cr ein ca. 5% iges Absinken der Absorbanz bewirkt. Der Einfluß der Konzentrationsschwankung des Cr und Al wurde unter konstanter Eisenzugabe auch auf den Verlauf der

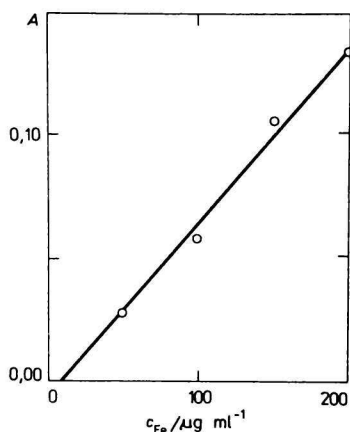


Abb. 1. Eichgerade für Fe von 0 bis 200 $\mu\text{g ml}^{-1}$.

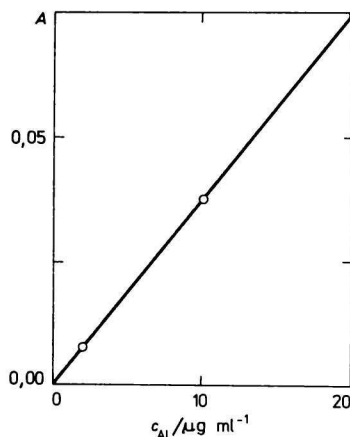
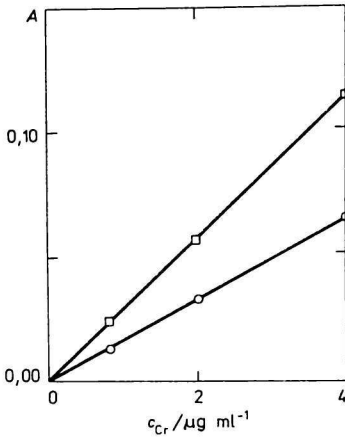
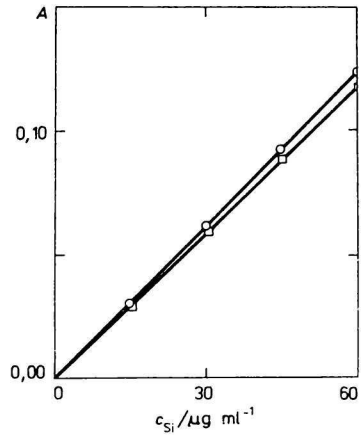


Abb. 2. Eichgerade für Al von 0 bis 20 $\mu\text{g ml}^{-1}$.

Abb. 3. Eichgerade für Cr von 0 bis 4 $\mu\text{g ml}^{-1}$.Abb. 4. Eichgerade für Si von 0 bis 60 $\mu\text{g ml}^{-1}$.

Eichgeraden des Si verfolgt. Der Matrixeffekt beeinflusste beim Silizium nur sehr gering die Werte der relativen Empfindlichkeiten, die residuale Streuung als auch die Korrelation selbst (Tabelle 2). Die experimentellen Ergebnisse bestätigen, daß selbst maximale Al- und Cr-Konzentrationen bei konstanter Fe-Konzentration nicht wesentlich den Verlauf der Eichgeraden verändern (Abb. 4).

Die Säulendiagramme auf Abb. 6 veranschaulichen den Einfluß von Si- und Cr-Zusätzen auf die Absorbanz von 20 $\mu\text{g ml}^{-1}$ Al bei konstanter Eisenkonzentration von 160 $\mu\text{g ml}^{-1}$. Schon ein Zusatz von 60 $\mu\text{g ml}^{-1}$ Si ruft eine ca. 5%ige Herabsetzung der Absorbanz des Al hervor, und Zusätze von 4 $\mu\text{g ml}^{-1}$ und 40 $\mu\text{g ml}^{-1}$ Cr verändern die Absorbanz nicht mehr.

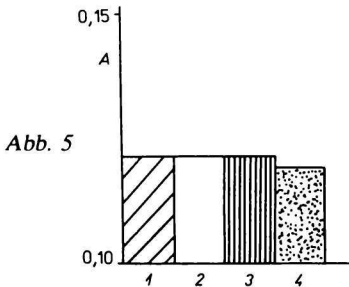


Abb. 5

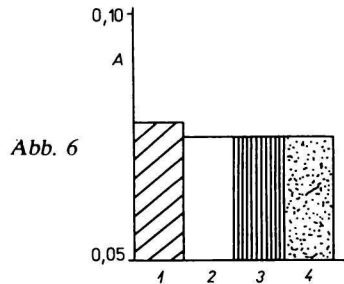


Abb. 6

Abb. 5. Den Einfluß des Fe, Al und Cr auf die Absorbanz des Si veranschaulichendes Säulendiagramm.

$c_{\text{Si}} = 60 \mu\text{g ml}^{-1}$ und Zusätze:

1. 160 $\mu\text{g ml}^{-1}$ Fe; 2. 160 $\mu\text{g ml}^{-1}$ Fe + 2 $\mu\text{g ml}^{-1}$ Al + 2 $\mu\text{g ml}^{-1}$ Cr; 3. 160 $\mu\text{g ml}^{-1}$ Fe + 4 $\mu\text{g ml}^{-1}$ Al + 4 $\mu\text{g ml}^{-1}$ Cr; 4. 160 $\mu\text{g ml}^{-1}$ Fe + 20 $\mu\text{g ml}^{-1}$ Al + 40 $\mu\text{g ml}^{-1}$ Cr.

Abb. 6. Den Einfluß des Fe, Si und Cr auf die Absorbanz des Al veranschaulichendes Säulendiagramm.

$c_{\text{Al}} = 20 \mu\text{g ml}^{-1}$ und Zusätze:

1. 160 $\mu\text{g ml}^{-1}$ Fe; 2. 160 $\mu\text{g ml}^{-1}$ Fe + 60 $\mu\text{g ml}^{-1}$ Si; 3. 160 $\mu\text{g ml}^{-1}$ Fe + 60 $\mu\text{g ml}^{-1}$ Si + 8 $\mu\text{g ml}^{-1}$ Cr; 4. 160 $\mu\text{g ml}^{-1}$ Fe + 60 $\mu\text{g ml}^{-1}$ Si + 40 $\mu\text{g ml}^{-1}$ Cr.

Matrixeffekte wurden auch im Falle von Fe und Cr verfolgt, aber eine Herabsetzung der Absorbanz infolge weiterer interferierender Elemente wurde entweder nicht beobachtet oder dieser Einfluß betrug wesentlich weniger als 5%. Außerdem wurde auch der Einfluß des Kupfers auf die Absorbanz des Al, Cr, Fe und Si geprüft, da reale Kupferschlacken 0,2—5% Kupfer enthalten. Es wurde festgestellt, daß sogar ein Zusatz von $20 \mu\text{g ml}^{-1}$ Cu, was bei gegebener Einwaage und Verdünnung 5% Cu in der Schlacke entspricht, die Absorbanz der gemessenen Elemente nicht beeinflußt.

Mit Hinblick darauf, daß es sich um die Analyse von Elementen handelte, deren Gehalt in den Schlacken hoch ist und deren Konzentrationen sehr wenig schwanken, wurde zwecks Ausschaltung des Matrixeffektes eine Art der Eichung unter Zuhilfenahme einer Lösung gewählt, die die Bedingungen nach Auflösen der Proben modelliert. Die zur Eichung benutzte Vergleichslösung beinhaltete $160 \mu\text{g ml}^{-1}$ Fe, $60 \mu\text{g ml}^{-1}$ Si, $4 \mu\text{g ml}^{-1}$ Cr und $20 \mu\text{g ml}^{-1}$ Al.

Schlußfolgerung

Zusammenfassend wurden die Ergebnisse der AAS-Methode mit denen der klassischen nassen chemischen Analysen verglichen (Tabelle 3). In der Tabelle sind die durchschnittlichen analytischen Konzentrationen und ihre absoluten Standardabweichungen, die Werte der Genauigkeiten der Konzentrationsbestimmung s_{c_x} , die mit klassischen nassen chemischen Analysen gewonnenen Werte, Al_2O_3 und SiO_2 wurden gravimetrisch bestimmt, Fe und Cr_2O_3 titrimetrisch [9], angeführt. Ein Vergleich zweier verschiedener analytischer Ergebnisse an und derselben Probe kann nur dann ganz exakt gelten, falls bei beiden Methoden die Werte der Standardabweichungen bestimmt werden. Im gegebenen Falle fehlen bei den Ergebnissen der klassischen nassen chemischen Analysen diese Werte, deshalb konnte eine statistische Prüfung nicht vorgenommen werden. Die Unterschiede zwischen beiden Methoden (ec_x) weisen negative Werte auf, das bedeutet, daß mittels AAS um 1—3% niedrigere Werte als bei der nassen analytischen Methode nachgewiesen wurden. Eine wichtige Erkenntnis ist aber, daß die Werte (ec_x) entweder den Werten der Standardabweichungen s_{c_x} stellenmäßig gleich sind oder aber bedeutend niedriger liegen. Es kann vorausgesetzt werden, daß auch die klassische Methode durchschnittlich mindestens eine $\pm 3\%$ ige relative Genauigkeit aufweist [10], und in diesem Falle würde die statistische Prüfung die Identität beider analytischer Ergebnisse bestätigen. Die Werte der Nachweisgrenze wurden mit Hinblick darauf, daß es sich um keine Spurenanalyse handelte, nicht bestimmt. Schlußfolgernd kann festgestellt werden, daß sich die beschriebene analytische Methode sehr gut bei der Kontrolle von Interaktionen der Ausmauerung mit der Schlackenschmelze bewährt hat.

Literatur

1. Schmiedl, J., Cempa, Š., Repčák, V. und Havlík, M., *Hutn. Listy*, im Druck.
2. Reitznerová, E. und Matherny, M., *Abstracts XX. CSI, 7. ICAS*, No. 509 (1977).
3. Bailey, N. T. und Wood, S. J., *Anal. Chim. Acta* 69, 19 (1974).
4. Guest, R. J. und MacPherson, D. R., *Anal. Chim. Acta* 71, 233 (1974).
5. Langmyhr, F. J. und Paus, P. E., *Anal. Chim. Acta* 45, 157 (1969).
6. Acevedo del Monte, E., Rodriquez Ronda, A. und Pérez Diaz, M., *La Minería en Cuba* 3 (1976).
7. Lavrín, A. und Matherny, M., unveröffentlichte Angaben.
8. Rubeška, I., *Méth. Phys. Anal., GAMS* 61 (1971).
9. Bennett, H. und Reed, R. A., *Chemical Methods of Silicate Analysis*. Academic Press, London 1971.
10. Flórián, K., Gálová, M., Krakovská, E., Lavrín, A., Matherny, M., Milanésová, A. und Pliešovská, N., *Bull. ČSSS*, No. 2, 9 (1972).

Übersetzt von A. Muchová