

**ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМНОГО ВЛИЯНИЯ
ОСНОВЫ И ОПРЕДЕЛЯЕМОГО ЭЛЕМЕНТА
ПРИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОМ АНАЛИЗЕ СТАЛЕЙ
НА МОЛИБДЕН И ВОЛЬФРАМ**

В.И. Барсуков

Кафедра физики, ТГТУ

Представлена членом редколлегии профессором В.И. Коноваловым

Ключевые слова и фразы: атомная абсорбция; анализ состава сталей; определение молибдена и вольфрама.

Аннотация: Разработана методика прямого определения молибдена и вольфрама в сталях после их кислотного растворения. Исследованы факторы, оказывающие влияние на точность и воспроизводимость атомно-абсорбционного определения металлов в растворе: влияние со стороны основы и ряда сопутствующих элементов, выбора типа пламени и режима его горения и другие.

Молибден и вольфрам в числе других металлов, содержание которых должно контролироваться в образцах сталей, могут быть успешно определены с помощью метода абсорбции после растворения пробы в подходящем растворителе. Основная проблема, возникающая при атомно-абсорбционном анализе сталей в воздушно-ацетиленовом пламени, связана с сильным влиянием железа и некоторых основных компонентов на результаты определения молибдена. Этот эффект может быть значительно снижен введением в пробу различных спектроскопических буферов, в результате чего становится возможным определять следовые концентрации элементов с достаточной надежностью и достоверностью [1]. Обеспечить правильность при определении средних концентраций значительно трудней, т.к. существенное влияние оказывают второстепенные межэлементные связи, которые могут варьировать с изменением состава анализируемого сплава. Благодаря применению пламени закиси азота–ацетилен, появилась возможность в большей степени устранить вышеперечисленные препятствия при анализе сталей. Кроме того, определение вольфрама проводят только с использованием пламени закиси азота–ацетилен. Другая сложность заключается в том, что при совместном определении молибдена и вольфрама в стали необходимо выбрать растворитель, который удерживает вольфрам в растворе. Это достигается в присутствии фосфорной кислоты. Следует помнить, что в случае определения других элементов-примесей из раствора, содержащего фосфорную кислоту (например, хром), проявляется влияние основы на результаты анализа. В работе для определения вольфрама и молибдена выбран растворитель типа 1. Рассматривается влияние со стороны основы и сопутствующих элементов, выбор типа пламени, режима его горения.

В работе использовали пламенный атомно-абсорбционный спектрометр [4] и ААС-1N (Германия). В качестве источников резонансного излучения применяли лампы с полым катодом типа “Narva” (Германия). Ток в лампах 2,5...7 мА. Пламя

воздушно-ацетиленовое или закись азота – ацетилен, горелка – трехшелевая. Ширина входной щели монохроматора в пределах 5 делений, высота прохождения луча над горелкой – 20 делений, система светового луча – однопроходная.

Для измерения атомного поглощения молибдена использовали линию 313,26 нм. Проверка неселективного поглощения проводилась по линии 311,2 нм (линия молибдена).

Для измерения атомного поглощения вольфрама использовали линию 255,13 нм. В качестве контролируемого параметра, характеризующего влияние основы пробы, выбрана относительная погрешность определения ($P_{\eta,2\text{отн}}$, %) равная

$$P_{\eta,2} = \frac{A_{1,2} - A_3}{A_{1,2}} \cdot 100,$$

где A_1 – поглощательная способность элемента в отсутствие железа, измеренная по рабочему раствору, содержащему кислотный растворитель; A_2 – поглощательная способность определяемого элемента, измеренная по его водному раствору; A_3 – поглощательная способность, измеренная по растворам, содержащим различные концентрации влияющего элемента.

Изучение влияний при определении молибдена

Проверку влияний основы и сопутствующих элементов при определении молибдена в пламени ацетилен–воздух проводили в обогащенных режимах горения: расход воздуха – 7,8 л/мин, ацетилена – 2 л/мин и 2,3 л/мин. Экспериментально установлены инструментальные условия и выбраны указанные режимы с тем, чтобы обеспечить высокую чувствительность и достаточную точность измерений. Изучали влияние железа, хрома и вольфрама, которые по содержанию в реальных образцах сталей, принятых к исследованию (стандартные образцы (СО): 53в, 224, 26е, с20), являются наиболее представительными. Поскольку содержание их в указанных образцах меняется, а соотношение хрома и вольфрама с изучаемым элементом не постоянно, оценка влияний со стороны этих элементов проводилась в следующих диапазонах концентраций: для железа – от 72 до 96 %, для хрома – от 0,5 до 10 %, для вольфрама – от 0,5 до 10 % в реальных образцах.

На рис. 1 приведены результаты изучения влияния железа при определении молибдена в кислотном растворителе типа 1. Для сравнения приведены данные, оценивающие эффективность использования пламени закись азота–ацетилен. Пламя обогащенное, расход закиси азота 3,15 л/мин, ацетилена – 4,25 л/мин.

Результаты исследования показали, что как в случае применения пламени ацетилен–воздух, так и в пламени закись азота - ацетилен наблюдается депрессирующее действие основы, которое носит стабильный характер во всем изученном диапазоне концентраций железа. Однако переход к пламени закись азота–ацетилен несколько снижает величину эффекта. Более существенное преимущество пламени закись азота–ацетилен состоит в том, что при постоянном расходе закиси азота изменение расхода ацетилена (степени обогащения пламени) в пределах до 5 % не сказывается на точности анализа, т.к. величина относительной погрешности определения молибдена в присутствии железа остается постоянной и равной $P_{\text{отн}}$ 14 %. В случае использования пламени ацетилен–воздух переход режима горения в менее обогащенный (расход ацетилена 2 л/мин) величина $P_{\text{отн}}$ увеличивается до 22 %. Другое преимущество состоит в том, что введение в систему, содержащую железо, различающихся по весовому содержанию добавок

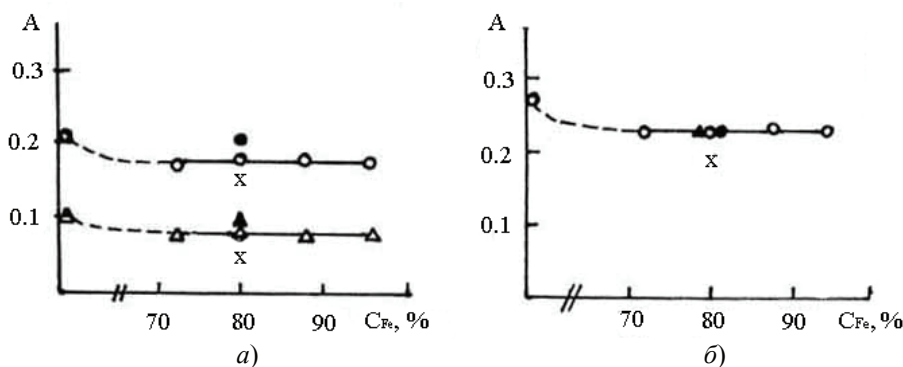


Рис. 1 Изменение поглощательной способности 25 мкг/мл молибдена в присутствии железа в обогащенных пламенах:

a – ацетилен–воздух (ацетилен – 2,3 л/мин); *б* – ацетилен–закись азота (ацетилен – 3,1 л/мин); \circ – расширение шкалы прибора в 2 раза; Δ – без расширения шкалы (расход ацетилена 2,0 л/мин); \bullet – добавление в систему 0,5 мг/мл хрома; \square – добавление в систему 0,1 мг/мл вольфрама; *x* – добавление в систему 0,5 мг/мл хрома и 0,1 мг/мл вольфрама

отдельных металлов, являющихся основными легирующими элементами, не приводит к дополнительным изменениям в системе и величина $P_{\text{готн}}$ остается практически постоянной. В табл. 1 приведены результаты оценки влияния хрома, вольфрама и алюминия на атомную абсорбцию молибдена в кислотном растворителе типа 1 в присутствии железа для двух типов пламени.

В пламени закись азота–ацетилен влияния отдельных легирующих элементов отсутствуют в условиях, когда определение молибдена ведут по стандартным растворам, содержащим железо. Однако эффект носит не аддитивный характер. Если поэлементное введение в систему хрома и вольфрама в количествах соответственно 500 и 100 мкг/мл приводит к незначительному изменению относительной погрешности определения молибдена (см. табл. 1 и рис. 1), то их совместное присутствие вызывает подавление аналитического сигнала на 16 %.

Таблица 1

Относительная погрешность ($P_{\text{готн}}$, %) определения 25 мкг/мл молибдена в кислотном растворе, не содержащем железо (знаменатель), и в присутствии 4 мг/мл железа в том же растворителе (числитель)

Тип пламени, режим	Сопутствующий элемент, мкг/мл								
	хром			вольфрам			алюминий	хром + вольфрам	железо
	25	100	500	25	100	250	250	500+100	4000
Ацетилен-воздух, обогащенный	+8	+6	+15	+11	+14	+14	+11	0	–
	–7	–9	0	–5	–2	–2	–5	–14	–16
Закись азота – ацетилен, обогащенный	0	–2	+2	0	+2	+2	+2	–16	–
	–15	–17	–12	–15	–15	–12	–12	–30	–14

В этом случае, по-видимому, вступают в силу новые межэлементные влияния, которые вызывают изменение характера и направленности процессов атомизации в пламени.

Хорошо известный в аналитической практике тип влияний физической природы – влияние, вызывающее подавление величины аналитического сигнала вследствие неполного испарения частиц в пламени, – наблюдался в нашей работе на примере определения молибдена (см. рис. 1). В соответствии с имеющимися литературными данными степень влияния достигает постоянной величины в присутствии большого избытка железа в рассматриваемых типах пламени. Однако в наших условиях мы не зафиксировали снижения эффекта при переходе к менее обогащенному пламени ацетилен–воздух. Напротив, переход от пламени с расходом ацетилена 2,3 л/мин к пламени с расходом 2 л/мин приводит к усилению эффекта на 5 %. Как отмечено выше, переход к более горячему пламени закись азота–ацетилен не устраняет влияния железа. Это позволяет предположить, что рассматриваемый пример влияний со стороны железа может носить не только физическую природу, но и химический характер из-за образования в пламени каких-либо устойчивых соединений в присутствии больших добавок элементов VI группы таблицы Д.И. Менделеева, элементов подгруппы железа. Все это усиливает сложность контроля таких изменяющихся факторов, как присутствие в образцах сталей различных по количеству примесей вольфрама и хрома. Для учета возможных помех рекомендуется в пламени закись азота–ацетилен вести расчет по стандартным образцам, приготовленным на основе железа. Причем при выборе группы сталей для анализа по разработанной методике необходимо учитывать априорные сведения о присутствии в образцах хрома и вольфрама, их концентрациях. В случае, когда оба элемента совместно присутствуют в образце, а их концентрации в 5 – 10 раз превышают концентрацию молибдена, следует учитывать возможные влияния с их стороны на результаты анализа стандартных образцов, содержащих средние количества отмеченных элементов в реальных образцах.

При определении молибдена в обогащенном пламени ацетилен–воздух уровень влияний со стороны железа (рис. 1) выше, чем в более горячем пламени закись азота–ацетилен. Величина эффекта может быть снижена в присутствии спектроскопических буферов [2, с. 152; 3]. В нашей работе добавка 250 мкг/мл алюминия в систему, содержащую 4 мг/мл железа, на 95 % устраняет помехи со стороны железа при определении молибдена. Этот эффект усиления абсорбции молибдена в системе с железом следует рассматривать как пример устранения скорее химических помех, чем помех физической природы, возникающих при атомизации молибдена в пламени. Интересно отметить, что отдельные добавки достаточно больших количеств вольфрама и особенно хрома при определении молибдена в растворе, содержащем железо, по аналогии с алюминием также приводит к существенному устранению эффекта со стороны железа. Причем добавка в систему, содержащую 4 мг/мл железа, хрома в количестве 0,5 мг/мл полностью снимает эффект, т.е. восстанавливает абсорбцию молибдена до уровня, который наблюдался при определении молибдена в отсутствие железа и других добавок. Однако, одновременное введение пары указанных элементов в количествах 0,5 и 0,1 мг/мл хрома и вольфрама, соответственно, в раствор, содержащий 4 мг/мл железа, не приводит к усилению или подавлению атомной абсорбции молибдена в этом растворе (расход ацетилена 2,3 л/мин), т.е. при использовании обогащенного пламени ацетилен–воздух определение молибдена в образцах сталей, содержащих или хром или вольфрам в концентрациях 2...10 %, возможно проводить по стандартным растворам чистого молибдена, приготовленных в выбранном для анализа сталей растворителе.

В случае совместного присутствия в сталях вольфрама и хрома на уровне процентного их содержания в образце или отдельного их присутствия в количе-

стве до 1 % для учета влияний со стороны железа и учета возможных межэлементных влияний необходимо пользоваться стандартными растворами, приготовленными на базе железа в выбранном кислотном растворителе.

Проверку правильности разработанной методики проводили при анализе стандартных образцов 224, 26е, 53в, разложение которых осуществляли по описанной методике (см. ниже) в растворителе типа 1. Использовали пламя ацетилен–воздух с расходами: ацетилен – 2,3 л/мин, воздух – 7,8 л/мин. Расширение шкалы прибора в 2 раза.

Стали СО 224 и СО 26е по своему химическому составу относятся ко второй группе анализируемых образцов, т.е. для расчета использовали стандартные растворы молибдена, приготовленные в присутствии железа, количество которого с учетом разбавлений при подготовке образцов к анализу соответствовало 80 %. Результаты исследований показали, что относительное стандартное отклонение при определении на уровне 0,2...0,6 % молибдена в сталях при $n = 10$ и достоверной вероятности $x = 95$ %, характеризующей воспроизводимость анализа, не превышает 2,4 % при определении молибдена в указанных образцах.

Изучение влияний при определении вольфрама

Определение вольфрама проводили в обогащенном пламени закись азота–ацетилен. Расход закиси азота установлен опытным путем – 4,4 л/мин. При оценке влияний со стороны основы и сопутствующих элементов исследовали пламя с различной степенью обогащения. Работа пламени в обогащенном режиме горения не позволяет проводить определение вольфрама даже на уровне 10 % его содержания в образце. Результаты проверки влияний со стороны железа при определении вольфрама на уровне 2 и 5 % содержания с изменением концентрации железа в диапазоне от 72 до 96 % показали, что влияний со стороны основы проб, приготовленных для анализа в растворителе типа 1 нет. Этот вывод согласуется с литературными источниками [2, с. 338].

Данные, характеризующие влияния со стороны возможных примесей в легированных сталях при определении 250 мкг/мл вольфрама (с учетом разбавлений при приготовлении проб к анализу соответствует 5 % содержания вольфрама в образце) в растворе, содержащем 4 мг/мл железа, сведены в табл. 2.

Результаты исследований показывают, что при анализе сталей с примесью хрома до 5 % предпочтительней использовать пламя в режиме горения с расходом ацетилена 3,3 л/мин. Однако необходимо помнить, что при более обогащенном режиме горения усиливается отложение углерода на щели горелки. Анализ сталей с большим содержанием хрома следует проводить в режиме горения с расходом ацетилена 3,1 л/мин (соотношение закиси азота–ацетилен составляет 1,42).

Следует отметить, что введение определенного количества алюминия в раствор образцов и стандартных синтетических смесей позволяет снизить предел обнаружения вольфрама без каких-либо инструментальных изменений от 1,5 до 2 раз. Это делает возможным проанализировать стали с малым содержанием вольфрама при большой достоверности и правильности результатов анализа.

Проверку правильности анализа по разработанной методике проводили с помощью стандартных образцов 26е и с20 с их растворением в смеси кислот – растворитель типа 1. Пламя закись азота–ацетилен с расходами: закись азота – 4,4 л/мин, ацетилена – 3,3 л/мин. Расширение шкалы прибора в два раза.

Калибровочные растворы чистого вольфрама готовили в смеси кислот, используемых для приготовления образцов.

Расчеты показали, что относительное стандартное отклонение при определении вольфрама на уровне 2 – 17 % при $n = 10$ и $x = 95$ % не превышает 3,6 %.

**Относительная погрешность ($P_{\text{ротно}}$, %) определения вольфрама
в присутствии железа**

Расход ацетилена, л/мин	Сопутствующий элемент, мкг/мл			
	Хром		Молибден	Алюминий
	250	1000	100	250
3,1	-10	-12	-8	+35
3,3	-10	-22	-3	+68

Растворение и растворители для сталей

Исследовали три типа растворителей образцов сталей. Универсальный растворитель первого типа – (1) состоит из хлорной кислоты (удельный вес 1,54 г/см³), ортофосфорной кислоты (удельный вес 1,75 г/см³), серной кислоты (удельный вес 1,84 г/см³) и воды, взятых в соотношении 1:1:1:3. Кислоты вливают в воду в указанной последовательности и объемном соотношении. Универсальный растворитель может удерживать в растворе до 19 % вольфрама.

Растворитель второго типа – (2) состоит из 15 %-ной ортофосфорной и 15 %-ной серной кислот, взятых в соотношении 1:1. Применяют для растворения сталей с малым и средним содержанием вольфрама.

Растворитель третьего типа – (3) состоит из смеси хлористоводородной кислоты (удельный вес 1,18 г/см³), азотной кислоты (удельный вес 1,42 г/см³) и хлорной кислоты (удельный вес 1,54 г/см³), взятых в соотношении 2:1:2. Применяют при растворении сталей с малым содержанием вольфрама.

1. Растворение сталей с большим содержанием вольфрама.

Навеску стали 0,5000 г, взвешенную на аналитических весах, помещают в коническую колбу объемом 50 мл, добавляют 25 мл смеси (тип-1), осторожно нагревают. По окончании растворения в горячий раствор вводят по каплям концентрированную азотную кислоту для окисления и осторожно нагревают до появления белых паров хлорной кислоты. Затем раствор охлаждают, разбавляют, фильтруют и доводят объем до 100 мл дионизированной водой.

2. Растворение сталей с малым и средним содержанием вольфрама.

Навеску стали 0,5000 г, помещают в коническую колбу объемом 50 мл, добавляют 30 мл смеси (тип-2), осторожно нагревают. После растворения добавляют концентрированную азотную кислоту по каплям (приблизительно 5 – 20 капель) для окисления. Затем раствор охлаждают, добавляют немного воды.

3. Растворение сталей с малым содержанием вольфрама.

Навеску 0,5000 г, помещают в коническую колбу объемом 50 мл, добавляют растворитель (тип-2) в следующей последовательности: первоначально 10 мл хлористоводородной и 5 мл азотной кислот, а после окончания реакции – 10 мл хлорной кислоты. Раствор постепенно упаривают до полного окисления пробы и начала появления белых паров хлорной кислоты. После растворения цвет раствора должен быть от светло-соломенного до соломенно-зеленого.

4. Растворение сталей с большим содержанием вольфрама и сплавов на основе вольфрама.

Навески стали или сплава 0,1000...0,5000 г помещаются в платиновый или фторопластовый стакан объемом 100 мл, добавляют 10...40 мл фтористоводородной кислоты (40 %-ная) и 2...10 мл азотной кислоты (удельный вес 1,42 г/см³), осторожно нагревают до температуры 120 °С и упаривают до влажных солей, охлаждают, добавляют 4...8 мл ортофосфорной кислоты (удельный вес 1,75 г/см³) и 3...6 мл серной кислоты (удельный вес 1,84 г/см³) и нагревают до выделения паров. Охлаждают, омывают стенки стакана и еще раз нагревают до появления легких паров SO₂. Охлаждают и переносят в мерную колбу объемом 100 мл, добавляют дионизированную воду до метки.

Выводы

Для разработки методики прямого определения молибдена и вольфрама в сталях проведены исследования взаимного влияния основы и определяемых элементов на результаты анализа. Также проведены исследования влияния типа пламени и его режимов. Сделаны выводы, что при определении молибдена в воздушно-ацетиленовом пламени для уменьшения влияний применяют различные спектроскопические буферы, в том числе алюминий. Определение вольфрама проводят только в пламени закись азота-ацетилен, а применение алюминия в анализируемых образцах не только устраняет ряд влияний, но и способствует снижению предела обнаружения вольфрама до 2 раз.

По проведенным исследованиям составлены методики определения молибдена и вольфрама в различных типах сталей.

Список литературы

1. Пантелеева Е.Ю. Изучение влияния состава проб при пламенно-атомно-абсорбционном определении рения, вольфрама и молибдена с использованием математического планирования эксперимента / Е.Ю. Пантелеева, Н.С. Масалович, Г.В. Остроумов, Н.В. Поликарпова // Журнал аналитической химии. – 1980. – Т. 35, вып. 10. – С. 1885–1889.
2. Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия / В. Прайс. – М.: Мир, 1976. – 356 с.
3. Аналитические методы для атомно-абсорбционной спектроскопии: Материалы фирмы «Перкин-Эльмер». – США, 1971. – 500 с.
4. Барсуков В.И. Спектральный метод определения ванадия в сталях / В.И. Барсуков, С.К. Малахов // III научная конференция: Кр. тез. докл. ТГТУ. – Тамбов, 1996. – С. 40.

Investigation of Mutual Influence of the Basis and Detecting Element in Atomic Adsorption Analyses of Steel on Molybdenum and Tungsten

V.I. Barsukov

Department of Physics, TSTU

Key words and phrases: atomic adsorption; steel composition analysis; detection of molybdenum and tungsten.

Abstract: The mechanism of direct detecting molybdenum and tungsten in steel after their acid dissolving is developed. The factors influencing the accuracy and repea-

tability of atomic adsorption detecting of metals in solution, such as influence of the basis and the number of accompanying elements, the choice of the flame type and the mode of its combustion are investigated.

**Erlernen des gegenseitigen Einflusses der Grundlage
und des bestimmenden Elementes bei der Atomabsorptionsstahlanalyse
auf Molybdän und Wolfram**

Zusammenfassung: Es ist die Methodik der direkten Bestimmung des Molybdäns und des Wolframs in den Stählen nach ihrer Säurelösung entwickelt. Es sind die auf die Genauigkeit und die Reproduktion der Atomabsorptionsbestimmung von Metallen in der Lösung beeinflussten Faktoren untersucht: der Einfluß seitens der Grundlage und der Reihe der begleitenden Elemente, die Wahl der Flammentypen und des Regimes seines Brennens u.a.

**Etude de l'influence mutuelle de la base et de l'élément déterminé
au cours de l'analyse atomique d'absorption des aciers sur le molybdène
et le tungstène**

Résumé: Est élaborée la méthode de la définition directe du molybdène et du tungstène dans les aciers après leur solution acide. Sont étudiés les facteurs qui influencent sur la précision et sur la reproductibilité de la définition atomique d'absorption des métaux dans la solution: influence du côté de la base et de la série des éléments accompagnants, du choix du type de la flamme et du régime de sa combustion et autres.
