

-300-

ИНДИРЕКТНО ОПРЕДЕЛУВАЊЕ НА СУЛУФУР СО АТОМСКА АПСОРЦИОНА СПЕКТРОФОТОМЕТРИЈА

Т. Стафилов, В. Николовска

003Т Институт за рударство и металургија
Техничка контрола, РО Рудници и железоруден
"Скопје", Скопје

Примената на атомската апсорпциона спектрометрија за аналитички цели е се поголема. Ова овозможува високата точност, брзина, можност за определување на елементите во разредени раствори, како и можноста за определување на многу елементи едновременно трајно на елементите. Најубаво, за елементите со интензивни линии од атомските спектри со волна должина под 200 nm, оваа примена е многу ефикасна. Ова се однесува на халогените елементи, фосфорот, дот, сулфурот и други.

Сулфурот долго време бил определуван со атомска емисиона спектроскопија со лини или контролни линии, но новата резонантна линија на 180,7 nm. Директното определување на сулфурот со планова атомска апсорпциона спектрофотометрија предложено е прв пат од Kikbright и Marshall /1/. Тие укажуваат на можноста за определување на сулфурот преку користи издвоени од M_2O -ацетиленскиот пламен во] 200 nm, касна и пропустлива ќелија за атоми и определување на сулфурот без интерференции на 180,7 nm. Но /2/ предлага определување на сулфурот со атомска апсорпциона спектрометрија преку користење на методот за беспланено определување на жито и виску

делувања на спектарот на молекулата на H_2S . Cough и Sullivan /3/ предлагаат нови типови на т.н. контролирани температурно-градиентни ламби за сулфур, способни да емитураат интензивни и тесни линии.

Нефутер, поради малата осетливост, високата граница на детекција и посебната додатна техника, овие методи се уште не наоѓаат поголема примена во определувањето на сулфурот со атомската апсорпциона спектрометрија. Затоа, досегашната примена на атомската апсорпциона спектрометрија за определување на сулфурот се сведува на неговото индиректно определување /4/. Индиректното определување на сулфурот во различни материјали, најчесто се сведува на исталокување на неговата сулфатна форма со $BaCl_2$ и определување на вишокот на барииум со атомска апсорпција /5-9/ или преку определување на барииумот во самиот талог од $BaSO_4$ по неговото надвојување и растворување /10, 11/. Iosof и Calinescu /12/ предложили вишокот од барииум во растворот по исталокувањето на $BaSO_4$ да се исталожи како $BaCrO_4$, а потоа вишокот од хром да се определува со атомска апсорпциона спектрометрија. Isoyenga и Huber /13/ предложили определување на сулфати преку брзо титрирање со магнезиумов раствор при што сигналот од атомската апсорпција за магнезиум се бележи, т.н. атомско апсорпциона инхибиторска титрација.

Rose и Boltz /14/ предлагаат постапка за индиректно определување на SO_2 преку негово оксидирање, исталокување како $PbSO_4$ и определување на вишокот на олово.

Во оваа работа направен е обид за воведување на индиректна постапка за определување на сулфурот

преку негово превздување во сулфатна форма, со
жување преку $PbSO_4$ со олово (II) нитрат и одреду-
вање на високот на олово со атомска апсорпционна
спектрофотометрија. Оваа постапка може да се корис-
ни за определување на сулфурот во повеќе видоци на
материјали и од различни форми на сулфурот (сулфид,
(сулфид, сулфат, SO_2)).

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

Инструменти

Користен е атомски апсорпционен спектрофотометар Perkin-Elmer Model 370, со EDL појачувач. Условите за работа со инструментот дадени се во Табела 1.

Табела 1

Услови за работа со атомскиот апсорпционен спектрофотометар Perkin-Elmer 370

Ламба: EDL за Pb

Струја: 10 mA

Бранова должина: 283,3 nm

Слит: 0,7 nm

Пламен: ацетилен/воздух

Реагенси

Стандарден сулфатен раствор се припрема со растворање на безводен Na_2SO_4 . Овој раствор е со концентрација од $7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ сулфат.

Стандардниот раствор од олово (II) нитрат се припрема со растворање на безводен $Pb(NO_3)_2$ и концентрација од $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ олово.

Стандардниот раствор од SO_2 се припрема со растворање на $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$.

Сите користени реагенси се со р.а. степен на чистота.

Постапки

1. Проби од води. Се зема 10 cm^3 од пробата од вода со концентрација до $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol. dm}^{-3}$ сулфати (или соодветно помал волумен за проби со поголема концентрација сулфати). Се додава 3 cm^3 од растворот од $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 40 cm^3 етанол и се дополнува до 100 cm^3 со дестилирана вода. По премешувањето, се остава талогот да се стабилизира околу 4-6 часа. Потоа се става дел од растворот со талогот во епрувета за центрифугирање и се центрифугира 5 минути. Потоа, директно од растворот од епруветата се определува апсорбанцата на вишокот од неисталоженото олово, на резонантната линија за олово со 283,3 nm. Преку определувањето на апсорбанците на стандардни раствори, третирани по истата постапка, се врши пресметувањето на концентрацијата на оловото, односно сулфатите.

2. Проби од руди и метали. Се зема 0,5 g од пробата од руда или метал која има концентрација до 0,1% S (или помала маса, за проби со повисока концентрација на сулфур), во специјално садче за спалување. Пробата се покрива со V_2O_5 и се става во цевна печка загреана на 1200°C , во проток од кислород. Гасот од цевната печка се апсорбира во 40 cm^3 раствор со концентрација од $0,1 \text{ mol. dm}^{-3}$ H_2O_2 . Овој раствор се префрла во одмерна тиквичка од 100 cm^3 , со додавање 5 cm^3 од растворот од $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 40 cm^3 етанол и понатаму следи истата постапка како и во постапката за

Поради различниот степен на согорување на сулфурот во овие проби и поради различниот степен на апсорпција на SO_2 , потребно е при пресметувањето да се земе во предвид резултатот од анализата на стандарни проби од руди и метали.

3. Проби од воздух за апсорпција на SO_2 . По апсорпцијата на SO_2 од воздухот по постапката опишана во работата /15/, апсорпциониот раствор се префрлува во одмерна тиквичка од 100 cm^3 и понатаму следи истата постапка како и во случајот со пробите од води.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Индириектното определување на сулфурот преку негово доведување во сулфатна форма, таложее со BaCl_2 и определување на вишокот на бариумот со атомска апсорпциона спектрофотометрија не е секогаш задоволително. До тоа доведува малата осетливост на бариумот, високата граница на детекција и големото влијание на јонизациониот ефект. За разлика од бариумот, оловото има значително поголема осетливост, а и јонизациониот ефект не е изразен како во случајот со бариумот /16, 17/.

Предноста на примената на бариумот за индириектно определување на сулфурот е помалата растворливост на BaSO_4 во однос на PbSO_4 /18/. Меѓутоа, со додавање на етанол, растворливоста на PbSO_4 значително се намалува. За да се определи оптималната концентрација на етанол во растворот, направена е серија проби во кои концентрацијата на етанолот се менува. Овие резултати дадени се во Табела II. Во Табелата се прикажани вредностите на најдените маси од сул-

Табела II

Определување на оптималната концентрација на етанол во пробите

Етанол %	Додадено маса сулфати (mg)	Најдено маса сулфати (mg)
0	1	0,36
10	1	0,35
20	1	0,64
30	1	0,87
40	1	0,98
50	1	0,89
60	1	0,51
70	1	0,19

Од резултатите дадени во Табела II се гледа дека најмала растворливост $PbSO_4$ има кога концентрацијата на етанол во растворот е 40%. Затоа при анализите потребно е да се додава етанол до оваа концентрација, што е повисока од онаа одредена од страна на Rose и Boltz (25%) /14/. Треба да се напомене и тоа дека со додавањето на етанол, поради намалување на растворливоста на талогот, исталожувањето може да се врши и со $Pb(NO_3)_2$, наместо $Pb(ClO_4)_2$ кој е користен во работата /14/.

Определување на најпогодните услови за изведување на анализата

Извршени се испитувања за определување на нај-

погодиите услови за наведување на таложењето и центрифугирањето. Определувани се времето на стоење на талогот, времето на центрифугирање и бројот на обртаите на центрифугата. Резултатите од овие испитувања дадени се во Табелите III-V.

Табела III

Определување на времето на стоење на талогот од PbSO_4 пред центрифугирањето (додадено 1 mg сулфати)

Време на стоење (h)	Најдено сулфати (mg)
0	0,820
1	0,910
2	1,000
6	0,995
18	1,050
24	1,070

Табела IV

Определување на времето на центрифугирањето (додадено 1 mg сулфати)

Време на центрифугирање (min)	Најдено сулфати (mg)
1	1,025
5	1,010
10	1,015
15	1,013

Табела V

Определување на бројот на вртења во минута
на центрифугата (додадено 1 mg сулфати)

Број на вртења во минута	Најдено сулфати (mg)
1000	0,970
1500	0,995
2000	1,010
2500	1,015

Од Табелите III-V се гледа дека најповолни услови на центрифугирањето на пробата се ако растворот со талогот стои 2-6 часа пред да се центрифугира и центрифугирањето да се изведува за време од 5 минути со над 1500 вртења во минута на центрифугата.

Определување на влијанијата на матриксот

Определени се влијанијата на јоните кои најчесто се присутни при определувањето на сулфатите во испитуваните раствори: хлориди, нитрати, натриум, калиум, калциум, магнезиум, железо и при присуство на хлороводородната и азотната киселина. Определувањата се вршени така што во определен волумен секогаш се додавани исти маси на сулфати и $Pb(NO_3)_2$ а различна маса на интерферентниот елемент односно киселина. По определувањето на оловото со атомскиот

абсорпционен спектрофотометар по одредената постапка, се пресметува масата на сулфатите.

Од добиените резултати може да се констатира дека сулфатите можат да се определуваат по оваа постапка ако во пробите има помала концентрација на натриум од $0,04 \text{ mol.dm}^{-3}$, магнезиум од $0,02 \text{ mol.dm}^{-3}$, хлориди и нитрати од $0,015 \text{ mol.dm}^{-3}$, калиум и калциум од $0,013 \text{ mol.dm}^{-3}$, додека и мала застапеност на железото и хлороводородната и азотната киселина оневозможуваат да се добијат задоволителни резултати.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. F. Kirkbright, M. Marshall, *Anal. Chem.* 44, 1288 (1972)
2. Л. И. Плескач, *Ж. анал. химии*, 34, 600 (1979)
3. D. S. Cough, J. V. Sullivan, *Anal. Chim. Acta*, 124, 259 (1981)
4. М. М. Голдштейн, И. Г. Јуделевич, *Ж. анал. химии*, 31, 801 (1976)
5. R. Dunk, R. A. Mostyn, H. C. Heare, *At. Absorpt. Newsllett.* 8, 79 (1969)
6. F. Y. Borden, L. H. McCormick, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 34, 705 (1970), *Chem. Abstr.* 73, 52060w (1970)
7. R. H. Loepfert, H. L. Breland, *Soil Crop. Sci. Soc. Fla. Proc.* 32, 145 (1972), *Chem. Abstr.* 80, 107108y (1974)
8. G. Neuhauser, *Beckman Rep.* 1975, 27, *Chem. Abstr.* 83, 172108w (1975)
9. N. V. Hue, F. Adams, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 10, 841 (1979), *Chem. Abstr.* 91, 4400g (1979)

10. T. Kumamaru, *Anal. Chim. Acta*, 43, 19 (1968)
11. J. L. Meyer, R. T. Rundquist, *Biochim. Med.* 12, 398 (1975), *Chem. Abstr.* 83, 143964s (1975)
12. V. Iosof, E. Calinescu, *Rev. Chim. (Bucharest)*, 30, 958 (1979), *Chem. Abstr.* 92, 134983f (1980)
13. R. W. Looyenga, C. O. Huber, *Anal. Chim. Acta*, 55, 179 (1971)
14. S. A. Rose, D. F. Boltz, *Anal. Chim. Acta*, 44, 239 (1969)
15. A. Arnautović, *Zaštita atmosfere*, 9, 117 (1981)
16. W. Slavin, *Atomic Absorption Spectroscopy*, Interscience Publishers, New York/London/Sydney, 1968, pp. 69-70, 82-84, 118-120.
17. W. J. Price, *Analytical Atomic Absorption Spectrometry*, Heyden&Son Ltd. London, New York, Rheine, 1978, pp. 187, 205.
18. I. M. Kolthoff, E. B. Sandell, *Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, The MacMillan Company, New York, 1964.